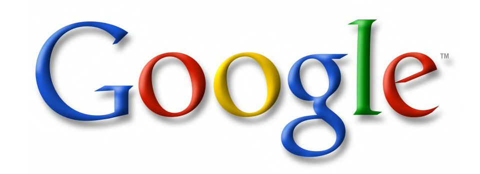
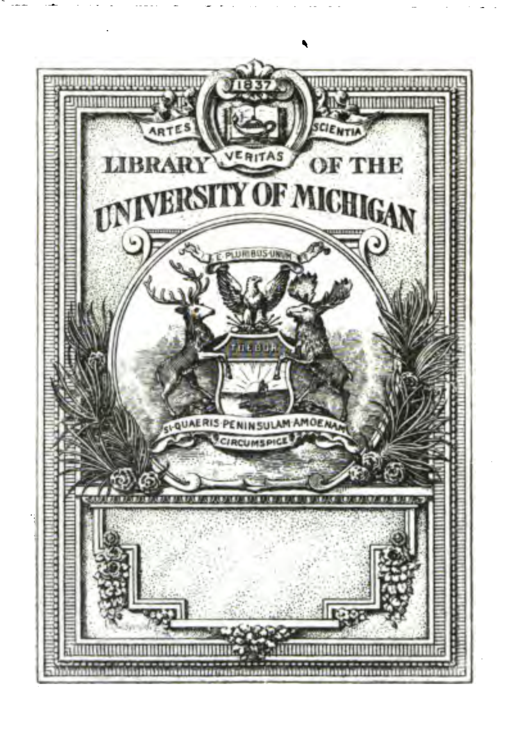



1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TOME LXII.

IMPRIMERIE DE E. J. BAILLY ET Cie,
PLACE SORBONNE, N° 2.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR MM. GAY-LUSSAC ET ARAGO.

TOME SOIXANTE-DEUXIÈME.

PARIS,

CHEZ CROCHARD, LIBRAIRE,

RUE ET PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE, N° 13.

1836.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

Recherches sur la Nature de l'Éthal;

PAR MM. J. DUMAS ET E. PÉLIGOT.

Les expériences bien connues de M. Chevreul sur le blanc de baleine et sur les produits de sa saponification ont fait voir qu'il se sépare pendant que celle-ci s'effectue un corps de nature neutre qu'il a désigné sous le nom d'*Ethal*. La composition de ce corps est telle qu'on peut le représenter par de l'hydrogène bicarboné et de l'eau, comme l'éther et l'alcool, ce que M. Chevreul a voulu rappeler en lui imposant le nom d'*Ethal*, qui est formé des premières syllabes réunies des noms de ces deux derniers corps.

En examinant les circonstances de la production de l'éthal, et en admettant qu'elle ait lieu comme celle de l'alcool qui se régénère, quand on décompose un éther par les alcalis, on est conduit à soupçonner l'existence

d'un carbure d'hydrogène isomérique avec l'hydrogène bicarboné et le méthylène, mais tout différent de ces deux corps, par le mode de condensation de ses élémens.

Ethal. Pour vérifier cette conjecture, nous nous sommes procuré de l'Ethal pur, en saponifiant, comme le pratique M. Chevreul, le blanc de baleine par la potasse, décomposant le savon par l'acide chlorhydrique et saturant enfin les acides gras par la baryte. Les sels baritiques mêlés d'Ethal étant traités par l'alcool, celui-ci fournit par l'évaporation de l'Ethal presque pur; cependant nous l'avons redissous par l'éther qui en a séparé quelques traces de sels baritiques. Nous avons maintenu l'Ethal ainsi purifié pendant quelque temps en fusion d'abord à l'air, puis dans le vide, afin de le dépouiller de toute trace d'eau, et nous l'avons enfin distillé à une chaleur convenable (1).

(1) Nous croyons utile d'indiquer ici un procédé rapide et économique qui permet d'obtenir l'éthal en grande quantité. Il consiste principalement à opérer la saponification du blanc de baleine avec la potasse solide, et à transformer les acides gras en savons de chaux.

On prend 2 parties de blanc de baleine, on les fait fondre, et on y ajoute peu à peu 1 partie d'hydrate de potasse en menus morceaux, en ayant soin d'agiter sans cesse; la combinaison s'opère rapidement avec dégagement de chaleur. Lorsqu'elle paraît terminée et que les savons formés ont rendu la matière entièrement solide, on traite par l'eau, puis par l'acide chlorhydrique en léger excès. L'éthal et les acides devenus libres viennent, à l'aide de la chaleur, former à la surface une couche huileuse qu'on sépare par décantation; une seconde saponification opérée sur ce produit, de la même manière que celle qui vient d'être décrite, est nécessaire pour décomposer la petite quantité de blanc de baleine existant après ce premier traitement.

Les acides gras étant de nouveau séparés par l'acide chlorhydrique au moyen de la chaux éteinte en excès, on obtient des savons cal-

L'Ethal ainsi préparé, nous a paru tout semblable à celui que M. Chevreul a étudié, et nous a offert la composition suivante :

0,330 matière donnent 0,423 eau et 0,945 acide carbonique ; c'est-à-dire :

Carbone.........	79,2
Hydrogène.......	14,2
Oxigène.........	6,6
	100,0

Ce qui s'accorde parfaitement avec l'analyse de M. Chevreul et avec la formule suivante :

C^{32}.........	1224,2	79,6
H^{34}.........	212,5	13,8
O.........	100,0	6,6
	1536,7	100,0

Pour rendre cette formule comparable à celle de l'alcool, il faut évidemment la doubler afin qu'elle renferme deux atomes d'oxigène, ce qui la transforme en $C^{64} H^{68} O^{2}$, ou bien en la formule rationnelle suivante, $C^{64} H^{64} + H^{4} O^{2}$.

Ceci posé, nous devions obtenir, en traitant l'Ethal par des agens convenables, le carbure d'hydrogène $C^{64} H^{64}$ correspondant à l'hydrogène bicarboné, et le

caires mélangés d'éthal : l'alcool dissout ce dernier corps, lequel, après avoir été séparé de l'alcool, est rep[illegible]r l'éther sulfurique ; il s'obtient alors dans un état de pureté parfait. Soumis à la distillation après l'évaporation de l'éther, il ne laisse dans la cornue aucun résidu.

monohydrate $C^{64} H^{64} + H^{2} O$ qui correspond à l'éther ordinaire.

Il était peu probable qu'on pût, au moyen de l'acide sulfurique, séparer le carbure d'hydrogène dont il s'agit. En effet, l'acide sulfurique, comme on l'avait prévu, carbonise les produits, dès qu'on essaie de distiller un mélange d'Ethal, avec cet acide, soit qu'on le prenne à l'état anhydre, soit qu'on le prenne à l'état hydraté.

Nous avons donc cherché un corps avide d'eau et peu ou point oxidant et nous avons trouvé dans l'acide phosphorique une matière éminemment convenable à nos vues et propre sans aucun doute à rendre les plus grands services dans ce genre d'expériences.

Cétène. En distillant à plusieurs reprises l'Ethal avec de l'acide phosphorique pur et réduit en poudre, nous avons obtenu un composé huileux, bien plus volatil que l'Ethal. Son analyse nous a donné les résultats suivans :

0,403 de matière fournissent 1,413 acide carbonique et 0,514 eau, c'est-à-dire:

Carbone.........	85,3
Hydrogène.......	14,1
	99,4

ce qui indiquait suffisamment que nous avions affaire à un carbure d'hydrogène.

Pour obtenir ce composé, il faut que l'acide phosphorique soit pur et libre de toute base; l'acide du commerce ne nous a donné que des résultats très imparfaits. Cependant en distillant l'Ethal deux ou trois fois

sur l'acide phosphorique du commerce réduit en poudre, on peut lui enlever une certaine quantité d'eau.

Dans tous les cas, pour se procurer le nouveau carbure d'hydrogène tout-à-fait pur, il faut recourir à l'acide phosphorique anhydre. Ainsi en distillant les produits donnés par l'acide phosphorique ordinaire, une ou deux fois, avec de l'acide phosphorique anhydre, on obtient un produit très pur, dont voici la composition :

0,353 matière ont donné 0,153 eau et 1,100 acide carbonique, soit :

Carbone........	86,2
Hydrogène.......	14,2
	100,4

ce qui s'accorde avec la formule du gaz oléfiant et du méthylène, ou pour mieux dire avec la formule suivante :

C^{64}......	2448,4	85,9
H^{64}......	400,0	14,1
	2848,4	100,0

d'où résulte comme nous l'avions prévu l'existence incontestable d'un carbure d'hydrogène isomérique avec le gaz oléfiant, mais dans un état de condensation bien différent.

En effet, d'après la densité de sa vapeur, on doit le considérer comme étant formé de 16 vol. de carbone et 16 vol. d'hydrogène condensés en un seul. Ainsi, chaque atome correspond à 4 vol., tout comme on l'a trouvé pour le méthylène, le gaz oléfiant, la naphtaline, la base du

camphre artificiel, etc. Voici du reste les résultats de l'observation.

Excès du poids du ballon plein de vapeur sur le ballon plein d'air	$0^{gr},510$
Capacité du ballon	171 cent. cub.
Température de la vapeur	337°
Baromètre	0,762
Température de l'air	20°
Air restant	9,9 cent. c.

Poids du litre	10,491
Densité	8,007

La densité calculée serait représentée par

64 vol. carbone	26,982
64 vol. hydrogène	4,403

$$\frac{31,385}{4} = 7,846$$

C'est-à-dire que la densité de ce nouveau corps est seize fois plus forte que celle du méthylène, huit fois plus forte que celle du gaz oléfiant, etc.

C'est ce nouveau corps que nous désignons sous le nom de *Cétène*, emprunté aux termes bien connus de *Sperma ceti* et de *Cétine*, qui sont passés dans la langue des chimistes.

Le Cétène est liquide, incolore, huileux, et tachant le papier. Il bout à 275° et distille sans altération; mais nous devons ajouter que nous n'avons pas déterminé ce point d'ébullition d'une manière rigoureuse. Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool ou l'éther,

et sans réaction sur les papiers. Il n'a pas de saveur propre. Enflammé, il brûle à la manière des huiles grasses, avec une flamme blanche très pure.

La nature de ce corps et l'ensemble de ses propriétés nous font penser qu'il conviendrait à l'horlogerie fine, en lui fournissant un corps gras, non volatil aux températures atmosphériques, non congélable et inaltérable à l'air.

Quoique l'acide phosphorique nous eût fourni le carbure d'hydrogène que nous cherchions, nous n'aurions pas regardé la nature de l'Ethal comme étant connue, si nous n'avions pu nous appuyer sur des phénomènes d'un autre ordre. En effet, l'acide phosphorique pouvait à la rigueur avoir déterminé la formation de l'eau, au lieu de se borner à séparer de l'eau toute formée.

Nous avons donc cherché à nous procurer la combinaison du Cétène correspondante à l'éther, mais nous n'avons pu parvenir à l'isoler, bien que nous l'ayons formée comme on va le voir.

Du reste, quoiqu'on puisse présumer que l'acide phosphorique enlève plus aisément à l'Ethal son premier atome d'eau que le second, on concevra que l'Ethal, son éther et le Cétène qui peuvent se mêler en toutes proportions, n'offriront que des mélanges inextricables tant qu'on n'aura d'autre moyen de séparation qu'une distillation ménagée. L'élévation du point d'ébullition de ces corps, la petite quantité sur laquelle on est forcé d'opérer rendent ce genre de recherches absolument infructueux.

Acide sulfocétique. Mais si le monohydrate de cétène n'a pas été obtenu à l'état libre, nous avons pu du

moins nous procurer une combinaison qui lui correspond dans l'opinion de quelques chimistes, et qui, en tout cas, est aussi décisive, sinon davantage pour la théorie; c'est le composé correspondant à l'acide sulfovinique.

La préparation de ce corps est très facile, mais sa purification est si délicate que nos premières analyses nous eussent fort embarrassés, si nous n'eussions été guidés par une théorie qui n'a pas trompé notre confiance.

L'Ethal, mis en contact à froid avec l'acide sulfurique ordinaire, n'agit pas sur lui; mais en chauffant au bain-marie et agitant très souvent la masse, les deux corps se combinent et il se forme de l'acide sulfocétique.

Quand on dissout le produit brut dans l'alcool et qu'on le sature par de la potasse également dissoute dans l'alcool, il se forme du sulfate de potasse qui se dépose et du sulfocétate de potasse qui demeure dissous aussi bien que l'excès d'Ethal.

La liqueur filtrée et évaporée, laisse cristalliser le produit. En le redissolvant dans l'alcool absolu, on en sépare quelques traces de sulfate de potasse, puis on évapore l'alcool et on fait cristalliser une seconde fois.

Le nouveau produit renferme le sulfocétate de potasse et l'Ethal. Broyé avec de l'éther sulfurique et lavé à froid sur un filtre au moyen de cet agent, tant qu'il dissout quelque chose, ce produit se débarrasse de tout l'Ethal qu'il renfermait et laisse le sulfocétate de potasse pur.

C'est un sel en paillettes nacrées d'une blancheur parfaite.

Voici les résultats que son analyse nous a donnés :

I. 0,200 de sulfocétate chauffés dans une petite cap-

sule en platine, brûlent en laissant du sulfate de potasse spongieux et grisâtre, qui chauffé au rouge devient d'un blanc pur, et qui pèse 0,048.

0,284 du même sel donnent 0,552 acide carbonique, et 0,237 eau.

II. 0,200 d'un autre produit laissent 0,048 de sulfate de potasse par la combustion.

III. 0,300 d'un troisième sel laissent 0,072 de sulfate par la combustion.

0,383 du même fournissent 0,735 acide carbonique, et 0,315 eau;

0,500 du même sel calcinés avec 2 gr. de nitre et 2 gr. de carbonate de soude fournissent après la sursaturation du résidu au moyen de l'acide azotique et la précipitation par le chlorure de barium 0,346 de sulfate de baryte.

En répétant cette dernière épreuve sur un autre produit, elle a donné exactement le même résultat.

En réunissant les chiffres des analyses I et III on arrive donc aux résultats suivans :

	I.	III.
Sulfate de potasse......	24,0	24,0
Acide sulfurique......	»	11,7
Carbone............	53,8	53,1
Hydrogène..........	9,2	9,1
Oxigène...........	»	2,1
		100,0

La constance des résultats nous autorisant à regarder le sel comme pur, nous avons calculé la composition du sulfocétate de potasse pour la comparer à cette analyse. D'après la formation même du sel, il ne devait pas con-

tenir d'eau de cristallisation, ce qui nous a conduits à le calculer d'abord d'après la formule $S O^3$, $KO + S O^3$, C^{64} $H^{64} + H^2$ O, qui nous a donné les résultats suivans :

64 at.	carbone	2448	53,7
66	hydrogène........	412	9,0
1	sulfate de potasse..	1090	23,9
1	acide sulfurique...	501	11,0
1	oxigène	100	2,4
		4551	100,0

Les résultats de l'analyse et ceux du calcul sont tellement conformes, qu'on ne saurait mettre en doute la convenance de la formule adoptée.

L'existence du Cétène et celle de l'acide sulfocétique vérifiaient déjà suffisamment la théorie que nous avions admise ; mais nous avons voulu la poursuivre dans toutes ses conséquences essentielles, et après avoir formé les corps correspondans à l'alcool, à l'hydrogène bicarboné et à l'acide sulfovinique, nous avons voulu obtenir un composé de la classe des éthers anhydres, c'est-à-dire de ceux que les hydracides produisent.

Chlorhydrate de cétène. Parmi les réactions qui nous ont paru de nature à fournir un produit de cette classe, celle du perchlorure de phosphore sur l'Ethal a fixé d'abord notre attention, en raison de son énergie et de sa netteté.

Quand on mêle dans une cornue à peu près volumes égaux d'Ethal et de perchlorure de phosphore, l'un et l'autre en fragmens, il s'établit bientôt une réaction

vive, les deux corps fondent, s'échauffent, une ébullition se manifeste et il se dégage une grande quantité d'acide chlorhydrique. En chauffant ensuite la cornue, on obtient du protochlorure de phosphore, puis du perchlorure, puis enfin du chlorhydrate de cétène. Il reste dans la cornue de l'acide phosphorique et probablement de l'acide phosphocétique.

Il est utile de reprendre le produit de la distillation et de le redistiller avec un peu de perchlorure de phosphore.

On traite par l'eau froide la matière ainsi obtenue, ce qui détruit en grande partie les chlorures de phosphore qu'elle contient. Le produit huileux qui se sépare en retient toujours un peu cependant, qu'on lui enlève en le faisant bouillir avec de l'eau à cinq ou six reprises.

On le dessèche ensuite dans le vide à une température modérée de 120° environ.

Malgré ces traitemens, il retient toujours des traces d'acide chlorhydrique libre, qu'on ne peut lui enlever qu'en le distillant sur une très petite quantité de chaux éteinte récemment rougie.

Ainsi préparé, ce produit nous a donné les résultats suivans à l'analyse..

0,403 matière fournissent 1,083 d'acide carbonique, et 0,445 d'eau.

0,285 id. décomposés par la chaux incandescente produisent 0,155 de chlorure d'argent.

Ces résultats donnent donc :

Carbone.........	74,3
Hydrogène.......	12,2
Chlore..........	13,0
	99,5

Ce qui semble s'accorder assez bien avec la formule de chlorhydrate de Cétène, qui aurait donné en effet :

C^{64}........	2448	74,1
H^{66}........	412	12,4
Ch^{2}........	442	13,5
	3302	100,0

Cependant, comme il arrive ordinairement, dans les analyses organiques, au moins dans celles que nous exécutons, que l'hydrogène est un peu plus élevé dans l'expérience que dans le calcul, et qu'ici le contraire se présentait, on a préparé une nouvelle quantité de matière qu'on a analysée avec le plus grand soin. Voici les résultats obtenus :

0,400 donnent 1,065 acide et 0,444 eau ;

0,601 du même fournissent 0,335 de chlorure d'argent.

Ce qui produit en centièmes :

Carbone.......	73,67
Hydrogène.....	12,32
Chlore........	13,70
	99,69

Et quoique l'hydrogène soit encore un peu fort, il pa-

raîtra difficile d'assigner à ce composé une formule différente de celle qui précède.

Nous avons essayé de produire l'iodhydrate de cétène, mais malgré tous nos soins, il nous a été impossible d'obtenir un produit défini. Pour le faire, nous distillions un mélange d'Éthal, d'iode et de phosphore. La réaction très vive fournissait souvent une huile, mais souvent aussi un produit qui, en épuisant l'action, prenait la consistance du cérat.

Nous n'avons pas essayé de former d'autres combinaisons. Quoique nous ayons soumis l'Éthal à l'action de l'acide azotique, à celle du chlore, les produits obtenus ne nous ont rien offert d'assez achevé pour en parler ici.

Blanc de baleine. La nature exacte du blanc de baleine, déjà si bien connue par les précieuses observations de M. Chevreul, peut s'exprimer d'une manière assez simple, à l'aide des nombres qu'elles fournissent et de la connaissance du cétène.

M. Chevreul a fait l'analyse du blanc de baleine qu'il a trouvé composé de

Carbone.........	81,6
Hydrogène........	12,8
Oxigène..........	5,6
	100,0

Si on disait que cette composition se représente par

472 at. de carbone.....	18058	81,2
445 at. d'hydrogène....	2781	12,5
14 at. d'oxigène......	1400	6,3
	22239	100,0

on étonnerait beaucoup sans doute les chimistes habitués à la simplicité des formules inorganiques et même ceux qui s'occupent de l'analyse organique. Quand on en vient à faire usage de telles formules, il faut plus d'une démonstration de leur vérité; et la composition élémentaire, qui seule ne suffit jamais pour donner la formule rationnelle des corps, a si peu d'importance en pareil cas, que l'on pourrait trouver vingt formules plus simples que celle qui précède et s'accordant aussi bien ou mieux qu'elle avec la composition élémentaire du blanc de baleine.

Ce n'est pas non plus, hâtons-nous de le dire, sur la composition élémentaire de ce produit que notre formule repose, mais bien sur les considérations suivantes.

Le blanc de baleine serait un éther à double acide, ou en d'autres termes, un composé de margarate et d'oléate de cétène qui aurait pour formule :

$$2(C^{70}\,H^{65}\,O^{3},\ C^{64}\,H^{64},\ H^{2}\,O) + C^{140}\,H^{117}\,O^{5},\ C^{64}\,H^{64},\ H^{2}\,O,$$

soit, en sommant les élémens communs :

$$C^{472}\,H^{445}\,O^{14}.$$

Ainsi, le blanc de baleine renfermerait selon cette formule rationnelle :

2 at.	acide margarique	6768
1	acide oléique..........	6587
3	cétène	8544
3	eau..................	337
		22236

Et il devrait par sa saponification fournir des acides hydratés et de l'éthal en prenant les proportions d'eau suivantes qui se fixeraient sur chacun de ses élémens.

2 at.	acide margarique.	6768	+	2 at. eau..		225
1	acide oléique....	6587	+	2 at. eau..		225
3	cétène..........	8544				
3	eau............	337	+	3 at. eau..		337
		22236				787

D'où il suit que 100 p. de blanc de baleine, en se saponifiant, devraient fixer 3,5 d'eau, et donner 103,5 d'éthal ou d'acides gras hydratés. M. Chevreul en recueillant ces divers produits en a obtenu 101,6. Sans contredire la formule sur laquelle repose notre calcul, ce résultat ne peut servir à la démontrer.

Mais nous voyons de même que 100 p. de blanc de baleine doivent fournir par la saponification 41,6 d'éthal; M. Chevreul en a obtenu 40,6, différence insignifiante, quand il s'agit de produits de cette espèce.

100 p. de blanc de baleine doivent fournir 61,9 d'acides hydratés; M. Chevreul en a obtenu 60,9, ce qui indique une perte proportionnelle à celle de l'Ethal.

Enfin, la formule nous indique qu'il doit se former 6993 d'acide margarique pour 6812 d'acide oléique tous les deux hydratés. Pour vérifier ce rapport, le point de fusion du mélange suffit. D'après M. Chevreul, il est placé à 45° centig. ce qui correspond à un mélange d'acide margarique et oléique dans le rapport de 70,65 au lieu de 70,68 que donne la formule. En supposant du reste une erreur d'un demi-degré sur ce point de fu-

sion les rapports deviendraient égaux, et tous les chimistes savent combien le point de fusion des corps gras est délicat à déterminer.

Ainsi, pour nous borner aux épreuves décisives, le blanc de baleine fournit par sa saponification, de l'Ethal et des acides oléique et margarique hydratés, sans autre produit.

100 parties de blanc de baleine forment	. . . . , ...	40,6 d'éthal,
	60,9 d'acides fusibles à 45° et contenant d'après cela	31,6 acide margarique,
		29,3 acide oléique.
		101,5

Tandis qu'on aurait par le calcul fondé sur la formule très simple que nous avons admise plus haut les nombres presque semblables qui suivent :

100 parties de blanc de baleine = . . .	. . . .	41,6 d'éthal,
	61,9 d'acides contenant	31,4 acide margarique,
		30,5 acide oléique.

On essayerait vainement, à ce qu'il nous semble, de représenter ces nombres par une formule différente de celle que nous avons choisie, et il faut bien accepter l'existence d'une combinaison renfermant 931 atomes, savoir : 472 atomes de carbone, 445 d'hydrogène et 14 atomes d'oxigène. Rapports bizarres, qui feraient le désespoir des chimistes, si la théorie des éthers n'en donnait la clef.

Est-il permis de remarquer, à cette occasion, qu'il serait fort étrange, si on nadmettait aucune disposition préexistante dans le blanc de baleine, que les atomes qui le composent se fussent groupés précisément

en de tels rapports, et pour former un atome composé renfermant 931 atomes élémentaires.

Du reste, une fois admis que le blanc de baleine est formé de 472 at. de carbone, 445 at. d'hydrog., et 14 at. d'oxigène, on peut choisir entre cette expression brute, et l'expression rationnelle suivante :

2 at. acide margarique 2 at. cétène 2 at. eau	2 at. margarate de cétène	1 at. de blanc de baleine.
1 at. acide oléique 1 at. cétène 1 at. eau	1 atome oléate de cétène	

Si ce tableau ne représente pas véritablement l'état moléculaire du blanc de baleine, il faut avouer du moins que toutes les apparences sont en sa faveur.

La seule difficulté qu'on y remarque consiste en ce que le margarate neutre de cétène s'y trouve uni à du bioléate de cétène. Cette difficulté disparaîtrait, si on admettait que l'acide oléique, comme l'acide phosphorique, pût offrir diverses modifications. L'oléate neutre de cétène qu'on admet ici correspondrait aux pyrophosphates neutres, les oléates ordinaires correspondant à leur tour aux phosphates ordinaires.

Quoi qu'il en soit, il existe dans le blanc de baleine, d'après les produits que M. Chevreul en a obtenus, deux atomes d'acide margarique et un atome d'acide oléique, capables de saturer ensemble quatre atomes de base. Or, il n'y a que trois atomes de cétène. Il faut donc que le blanc de baleine renferme un sel acide ou qu'il contienne de l'acide oléique modifié. Cette remarque pourra deve-

nir utile dans la discussion des caractères et de la composition des corps gras.

En effet elle tend à ranger la saponification dans une classe de faits composés où l'on aurait à la fois une réaction analogue à celle d'un éther qui se décompose par un alcali, et une réaction analogue à celle que M. Graham a reconnue entre les bases en excès et les acides pyro et métaphosphorique.

Ainsi, dans la saponification du blanc de baleine, l'acide oléique deviendrait non seulement libre, mais encore changerait d'état, en ce sens que dans le corps gras il était combiné à un seul atome de base, et que hors du corps gras il en prendrait deux.

On ne peut manquer d'être frappé, en parcourant ce mémoire, de la difficulté que nous avons éprouvée, quand il a fallu tirer de l'Éthal toutes les combinaisons du cétène.

Cette difficulté tient à des causes générales. De même que le gaz oléfiant se combine moins aisément et produit des composés moins stables que le méthylène; de même aussi, le cétène produit des composés moins stables et les forme bien plus difficilement que le gaz oléfiant.

On peut donc admettre que dans la série si remarquable, produite par les quatre corps suivans :

$C^4 H^4$ méthylène.	1
$C^8 H^8$ gaz oléfiant.	2
$C^{16} H^{16}$ hydrogène quadricarboné.	4
$C^{64} H^{64}$ cétène.	16

A mesure que la condensation augmente, la stabilité et l'affinité diminuent.

Au contraire, à mesure que la condensation augmente, le point d'ébullition s'élève, tant dans ces corps que dans leurs dérivés, et pour n'en citer qu'un exemple, on voit facilement que

l'esprit de bois bouillant à	66°
l'alcool. . . . . à	79
l'éthal. . . . . vers	400

offrent les mêmes rapports généraux que

le chlorhydrate de méthylène. . .	gazeux.
l'éther chlorhydrique bouillant à	11°
le chlorhydrate de cétène vers. . .	300, etc.

Plus nous examinons ces carbures d'hydrogène isomériques, plus nous demeurons convaincus qu'ils sont au plus haut degré dignes de l'attention du physicien curieux de démêler les rapports qui lient la composition des corps à leurs propriétés moléculaires.

Sur l'Hydrobenzamide ;

PAR M. A. LAURENT.

Dans un mémoire que j'ai publié dans ces Annales, sur la réaction de la potasse sur le benzoïle, j'ai été conduit à supposer que l'essence d'amandes amères pouvait jouer le rôle d'un hydracide, et que le résultat de cette action était du benzoate et de l'hydrobenzoate de

potasse. Dans un autre mémoire, j'ai avancé la proposition suivante : toutes les fois que l'hydrogène entre dans une combinaison, mais hors du radical, il forme un hydracide ou une hydrobase. Pour vérifier ce point de vue, j'ai fait passer un courant de gaz ammoniaque dans de l'essence d'amandes amères ; la liqueur s'est échauffée et est devenue pâteuse, sans cependant se prendre en masse solide. Déjà Karls avait fait la même opération ; tout s'était solidifié, mais la matière qu'il a ainsi obtenue n'a pas été examinée. Ayant essayé de purifier celle que j'avais préparée, j'y ai renoncé après m'être assuré qu'elle renfermait plusieurs substances différentes provenant, sans aucun doute, de ce que l'essence d'amandes amères renferme au moins trois principes différens, qui rendent l'action de l'ammoniaque complexe.

J'ai alors distillé de l'essence et mis à part celle dont le point d'ébullition était d'environ 180° et qui est, d'après mon analyse, de l'hydrure de benzoïle à peu près pur. Je l'ai introduite dans un flacon, et par dessus j'ai versé de l'ammoniaque liquide, en ayant soin de ne pas agiter. J'ai gravé sur le verre un trait à la jonction des deux liquides, et j'ai abandonné le flacon pendant plusieurs jours après l'avoir fermé. Au bout d'une semaine le fond du flacon était couvert d'une couche de cristaux de la grosseur d'un grain de blé ; huit jours après les $\frac{9}{10}$ de l'essence étaient solidifiés ; ayant attendu encore huit jours, et le dernier dixième de l'essence étant resté liquide, je l'ai décanté ; le volume de l'essence avait un peu diminué, tandis que celui de l'ammoniaque avait augmenté, cependant la somme des deux volumes était restée sensiblement la même. Pour purifier la croûte

cristalline qui s'était formée, je l'ai concassée et je l'ai agitée rapidement avec un peu d'éther pour dissoudre l'huile adhérente aux cristaux. J'ai ensuite fait dissoudre ceux-ci dans l'alcool bouillant, qui a laissé une petite quantité d'une poudre blanche, semblable à celle qu'on obtient par la réaction de l'ammoniaque sèche sur l'essence non rectifiée, puis j'ai abandonné la dissolution au refroidissement et à l'évaporation spontanée. Des cristaux très réguliers se sont déposés sous la forme d'octaèdres à base rectangulaire, le plus souvent alongés dans le sens des grandes arêtes du rectangle de la base, de sorte qu'ils passaient au prisme droit à base rhomboïdale dont les angles solides, aigus, étaient remplacés par des faces triangulaires. Ces cristaux sont incolores, inodores, insipides; mais la dissolution alcoolique possède une saveur qui rappelle celle des pralines. Ils sont insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et l'éther. Ils entrent en fusion vers 110°, et donnent une huile épaisse qui reste très long-temps liquide et possède une saveur faiblement sucrée; ce n'est qu'au bout d'un jour qu'elle commence à se solidifier en devenant opaque et en donnant une masse contournée à peine cristalline. Je ne sais si la fusion en a changé la nature. Chauffés, ils s'enflamment en répandant une odeur qui n'est point désagréable; soumis à la distillation, ils laissent un léger résidu de charbon en donnant une huile volatile et une matière cristalline nouvelle. Le potassium, à l'aide de la chaleur, les décompose; il se forme une substance rouge, fusible.

L'acide hydrochlorique froid les décompose, il se dégage une huile qui est de l'hydrure de benzoïle, car elle

se transforme au contact de l'air en acide benzoïque ; on obtient en même temps de l'hydrochlorate d'ammoniaque.

La potasse bouillante ne paraît pas les altérer. Si on les fait bouillir long-temps avec de l'alcool, ils se dissolvent en laissant dégager un peu d'ammoniaque. Si on évapore la dissolution on obtient de nouveau des cristaux octaédriques mêlés avec un peu d'huile.

La préparation de cette substance par l'ammoniaque liquide et sa décomposition en essence et en ammoniaque par l'acide hydrochlorique me firent penser que c'était de l'hydrobenzoate d'ammoniaque ; mais je ne pouvais concevoir pourquoi le volume de l'essence avait diminué ; diminution qu'on peut attribuer seulement à la plus grande densité des cristaux formés, puisque le volume de l'ammoniaque avait augmenté.

L'analyse faite par les procédés ordinaires m'a présenté une grande difficulté ; sur cinq opérations, trois m'ont donné une détonnation. L'azote se dégage en grande quantité dans le commencement ; il se forme sans doute une matière qui exige une haute température pour se volatiliser, de sorte que la chaleur s'élève assez dans le tube par l'effet de la réduction de l'oxide de cuivre pour que le tube devienne incandescent et fasse explosion.

0gr,400 de matière ont donné :

1,221 d'acide carbon. renferm.		0,337619 de carbone,
0,230 d'eau	»	0,025531 d'hydrogène,
		0,036850 d'azote.
		0,400000

Une autre analyse faite pour déterminer directement l'azote en a donné 9,8 pour cent.

Calculés en atomes et pour cent, ces nombres donnent :

		Calculé.	Trouvé.
C^{28}	1071,3	84,75	84,405
H^{12}	75,0	5,94	6,383
$Az^{4/3}$ ...	117,3	9,31	9,212 par différ.
	1263,6	100,00	100,000

La formule qui convient à ce composé, que je nomme hydrobenzamine, est $C^{28}\ H^{12}\ Az^{4/3}$; elle représente du sesqui-hydrobenzoate d'ammoniaque, moins de l'oxigène et de l'hydrogène dans les proportions nécessaires pour former de l'eau. Cette formule est digne de remarque sous plusieurs rapports.

1° Elle explique très bien la préparation de cette amide, et sa transformation en ammoniaque et en hydrure de benzoïle, ainsi que le fait voir l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{28}\ H^{12}\ O^{2}}_{\text{Hydrure.}} + H^{4}\ Az^{4/3} = \underbrace{C^{28}\ H^{12}\ Az^{4/3}}_{\text{Amide.}} + H^{4}\ O^{2}.$$

2° C'est, je crois, la première fois que l'ammoniaque liquide perd tout son hydrogène pour former une amide; et de plus la formation des amides n'a jamais lieu qu'avec les oxacides anhydres et l'ammoniaque également anhydre, parce que ces corps ne peuvent former des sels sans la présence de l'eau.

3° Elle fait voir que, quoique l'hydrure de benzoïle ne puisse se combiner avec l'ammoniaque, il n'en joue

pas moins le rôle d'un acide, puisqu'il peut comme eux former des amides; et je pense que lorsque j'ai traité le benzoyle par la potasse, il s'est formé du benzoate et de l'hydrobenzoate de potasse; et que c'est la présence de l'acide benzoïque qui m'a masqué les propriétés de l'hydrure de benzoïle mis en liberté par un acide; car j'ai fait voir qu'il se formait une huile, qui prenait une belle couleur rose carminée par le contact de l'acide sulfurique, comme l'hydrure; j'ai ajouté que ce n'était peut-être pas ce dernier corps qui se formait, puisqu'il se solidifiait par le refroidissement. J'aurai sans doute obtenu un mélange d'hydrure et d'acide benzoïque, et celui-ci aura entraîné dans sa cristallisation le premier.

4° Enfin, cette formule se fait encore remarquer par l'absence de l'oxigène et par la fraction de l'azote.

Comme c'est la première amide formée avec un hydracide, et comme ce ne sera probablement pas la seule, je propose de donner le nom d'hydramide à cette sorte de composé.

Voilà un corps qui se rattache aux combinaisons du benzoyle et qui, cependant, ne renferme plus ce radical; de quelle manière faut-il l'envisager? Les combinaisons de l'azote sont si singulières et ont si peu de rapports avec celles des autres corps, que je crois qu'il est plus sage de m'abstenir de toute hypothèse sur ce sujet.

Depuis la publication de ma théorie sur les combinaisons organiques, les mémoires publiés sur la chimie végétale dans ces Annales sont venus la confirmer. Cette proposition que j'ai avancée, savoir : *que l'hydrogène, placé hors du radical, devait former un hydracide*, a dû paraître hasardée, puisque je n'avais aucun fait à

l'appui ; l'hydrobenzamide vient lui donner une preuve indirecte ; mais l'intéressant travail de M. Lowig sur le spiroyle est venu la confirmer d'une manière complète, ainsi que la plupart des autres propositions que j'ai avancées. Je vais le démontrer en peu de mots.

Le spiroïle radical a pour formule C^{24}, H^{10}, O^{4}. Si par la pensée on remplace O^{4} par son équivalent H^{8}, supposé primitivement enlevé par substitution, on aura pour radical fondamental C^{24}, H^{18} dans lequel le carbone et l'hydrogène doivent être en rapport simple ; en effet, 24 : 18 :: 4 : 3.

L'hydrure de spiroïle est un véritable hydracide, analogue à l'acide hydrocyanique et forme des spiroïlures bien définis.

Les chlorure, bromure et iodure de spiroïle sont des acides analogues aux chlorides de phosphore, etc.

L'acide hydrospiroïlique, traité par l'acide nitrique, perd son hydrogène en excès, qui est remplacé par de l'oxigène, mais plus que par son équivalent, et donne de l'acide spiroïlique. Or, d'après ma proposition, les corps qui sont au delà du radical peuvent être enlevés par l'oxigène, par exemple, sans être remplacés, ou en les remplaçant par une quantité quelconque d'oxigène, sans qu'il soit nécessaire que ce soit juste par leur équivalent ; et ici, en effet, H^{2} de l'acide hydrospiroïlique est remplacé par O^{4}.

Le sulfure de carbone, analogue par sa composition à l'acide carbonique, devait jouer le rôle d'un acide ; ce point de vue vient d'être mis en évidence par M. Couerbe.

M. Fremy vient de faire connaître deux nouveaux

carbures d'hydrogène, dans lesquels on trouve toujours des rapports simples et qui forment avec le chlore deux combinaisons analogues à la liqueur des Hollandais. Je suis persuadé que si on traite ces deux derniers composés par la potasse, on leur enlèvera la moitié du chlore à l'état d'acide hydrochlorique.

M. Péligot vient de faire connaître un nouvel acide qu'il a obtenu en traitant le benzoate d'argent par le brôme. Comme il se dégage de l'acide hydrobrômique dans cette opération, il faut donc remplacer l'hydrogène enlevé dans le radical par son équivalent de brôme, en plaçant celui-ci dans le radical. L'oxigène de l'oxide d'argent doit se placer hors du radical, et la formule de cet acide devient $C^{28}(H^{9}Br)\ O^{2} + O^{2}$ (1), qui renferme un radical dérivé du benzoïle.

J'espère faire connaître dans peu de temps un nouvel acide chloruré, et prouver que tout le chlore qu'il renferme est dans le radical, tandis que tout son oxigène est au delà. Ces acides viendront à l'appui de l'hypothèse que j'ai faite, en regardant le chloral comme une combinaison d'un acide inconnu que j'ai nommé chloroacétique ; je suis même très disposé à croire qu'on obtiendra cet acide en traitant l'aldéhydrate d'argent par le chlore.

Enfin, la phloridzine et la salicine se trouvent dans l'écorce de certains arbres ; cette analogie de gisement a, je le présume, porté M. Koning, à qui l'on doit la

(1) En plaçant l'hydrogène et le brôme entre deux parenthèses, je veux presque faire voir que ces substitutions ne sont pas sans analogie avec l'isomorphisme.

découverte de la première substance, à les comparer, et il a trouvé qu'elles avaient beaucoup de rapports. Voyons s'il y en a dans leur composition chimique :

$C^{14} H^{10} O^{4}$ est la formule de la salicine.
$C^{14} H^{9} O^{4\,1/2}$ est celle de la phloridzine.

J'écris la première ainsi $C^{14} H^{8} O^{3} + H^{2} O$, dérivant de $C^{14} H^{14}$. On voit que si on pouvait lui enlever H dans le radical, il faudrait le remplacer par $O^{1/2}$ et on obtiendrait la phloridzine dont la formule devrait être $C^{14} H^{7} O^{3\,1/2} + H^{2} O$.

Il serait intéressant de voir si ces deux substances se rencontrent ensemble dans les mêmes végétaux, et surtout d'examiner si la formation de la salicine précède celle de la phloridzine ; alors il serait très facile de comprendre comment la première se transformerait, par le contact de l'air, dans la seconde.

Expériences faites au Château-d'Eau de Toulouse sur l'Écoulement de l'Eau par les Déversoirs ;

Par M. Castel (1).

Communiquées par M. D'Aubuisson, ingénieur en chef des mines.

Le jaugeage des cours d'eau, ou la détermination du volume d'eau qu'ils mènent, est d'une grande impor-

---

(1) M. Castel, contrôleur des eaux de la ville de Toulouse, est

tance dans plusieurs questions concernant la navigation, l'établissement des usines, etc. Le moyen le plus simple, et vraisemblablement le plus exact de l'opérer, abstraction faite des grandes rivières, est de faire passer les eaux à jauger par dessus un barrage bien dressé, ou mieux encore, s'il est possible, par une échancrure rectangulaire ouverte dans sa partie supérieure, c'est-à-dire par un *déversoir*. Une formule donne la *dépense* ou le volume d'eau écoulé en une seconde, lorsqu'on connaît la *largeur* du déversoir et la *hauteur* de la surface de l'eau qui y passe au dessus de son seuil, c'est-à-dire la *charge*.

Plusieurs auteurs, entre autres Dubuat, Eytelwein, Bidone, et, dans ces derniers temps, MM. Poncelet et Lesbros, se sont occupés de l'établissement d'une telle formule, et de déterminer, à l'aide de l'expérience, le nombre ou *coefficient*, par lequel il faut multiplier la dépense qu'elle donne, pour la réduire à celle qui a lieu en réalité.

La formule généralement admise est

---

déjà connu par plusieurs expériences qu'il a faites sur divers points de l'hydraulique, comme sur l'écoulement des eaux, soit par des ajustages coniques (voyez les *Annales des Mines*, 3e série, t. III, p. 1), soit par de petits orifices en minces parois. Difficilement trouverait-on un expérimentateur plus judicieux et opérant avec une plus scrupuleuse exactitude.

Ses expériences sur les déversoirs ont été faites en juin, juillet, août, septembre, octobre, et partie de novembre 1835.

Le compte-rendu en a été remis à l'Académie des Sciences de Toulouse le 6 janvier dernier, avec de nombreux tableaux. Je résume ce grand travail dans le présent écrit, où je ne conserverai que les détails nécessaires pour mettre bien à même d'apprécier ces expériences et les conséquences qu'on en déduit.

$$Q = m . \tfrac{2}{3} \sqrt{2g}\, LH \sqrt{H} = m .\ 2{,}953\ LH \sqrt{H}.$$

dans laquelle

- Q est la dépense,
- L la largeur du déversoir,
- H sa charge,
- *m* le coefficient à déterminer.

Il est encore une formule à laquelle le raisonnement conduit d'une manière plus directe.

$$Q = m' .\ 2{,}953\ L\,(H \sqrt{H} - h \sqrt{h}).$$

Ici *h* est la quantité dont la surface fluide s'est *infléchie* lorsqu'elle est arrivée verticalement au dessus du seuil. On sait que l'eau qui coule dans un canal, à l'approche d'un barrage ou déversoir, se courbe et s'infléchit vers le seuil : H, ou la charge, est la hauteur de l'eau avant l'inflexion, et H-*h* est la hauteur après, ou l'épaisseur de la lame fluide mesurée directement au dessus du seuil.

M. Castel avait eu à jauger, en 1834, un cours d'eau d'environ un mètre cube et demi par seconde, que la ville devait concéder : il fit son opération à l'aide d'un déversoir et de la formule ordinaire. Ce qui lui fut dit, peu de temps après, des résultats erronés que cette méthode aurait donnés, dans une mesure qui venait d'être faite ailleurs, lui inspira de fortes craintes sur l'exactitude de son propre résultat, de celui qu'il avait admis pour son cours d'eau, et qui allait servir de base à une transaction. Il revit dans tous leurs détails, et la formule et les expériences qui avaient porté à l'admettre, et qui

avaient donné son coefficient. Les expériences lui parurent incomplètes, et souvent contradictoires. Dans la formule, il voyait H dans LH, représenter la hauteur de l'orifice de sortie, tandis que cette hauteur est évidemment H-h; son esprit droit et positif répugnait à une telle hypothèse. Il résolut alors de faire lui-même des expériences, et d'en conclure une méthode qui le mît à même de répondre des déterminations qu'il aurait ultérieurement à faire.

Appareils et expériences.

On venait d'établir, au château d'eau de Toulouse, un appareil pour des expériences d'hydraulique, notamment pour des orifices fermés dans tout leur pourtour (1),

---

(1) Je dois donner ici une idée de cet appareil et d'abord du bâtiment qui le renferme.

Le château d'eau de Toulouse est de même genre que celui du Gros-Caillou à Paris, toutefois il est d'une forme plus élégante. Le corps en soubassement en est cylindrique; il a $18^m,60$ de diamètre et 15^m de hauteur, dont 8^m sont au dessous du pavé : il renferme deux grandes roues hydrauliques mues par une dérivation de la Garonne, et menant huit pompes qui puisent de 200 à 250 pouces d'eau, 46 à 58 litres par seconde. Du milieu du soubassement s'élève une tour de 8^m de diamètre et de $14\frac{1}{2}$ de hauteur; à sa partie supérieure est une cuvette dans laquelle les pompes portent leurs eaux. Au pied de cette tour et sur le soubassement règne une terrasse ayant $4^m,90$ de large.

Pour établir l'appareil expérimental, on a pratiqué au fond de la cuvette une ouverture à laquelle on a adapté un tuyau de $0^m,16$ de diamètre. Il descend verticalement le long de la tour; à $9^m,95$ au dessous de la cuvette, il se courbe horizontalement, traverse le mur, et va aboutir à la caisse d'expériences placée sur la terrasse. Le tuyau porte sur sa partie horizontale un robinet-vanne, au moyen duquel

M. Castel y ajouta un appareil pour les orifices ouverts à leur partie supérieure, les déversoirs.

Il consiste :

1° En une caisse ou *canal* rectangulaire en bois, établi sur la terrasse du château d'eau à $1^m,25$ au dessus du carrelement, et ayant $5^m,96$ de long, $0^m,74$ de large et $0^m,55$ de profondeur. Il recevait l'eau de la caisse d'expériences par une de ses extrémités, et l'autre était fermée par une cloison ou barrage, dans le haut duquel on ouvrait les déversoirs. Pour que le fluide en y arrivant fût aussi tranquille que possible, on l'introduisait dans le canal avec des précautions particulières; puis, il passait à travers une toile métallique, et ensuite sous quelques *languettes de calme* : la dernière se trouvait à

on donne à la caisse la quantité d'eau que l'on juge convenable. Cette caisse, coulée en fonte et de forme rectangulaire, a $0^m,82$ de hauteur, $0^m,41$ de long et autant de large. Sur trois de ses faces verticales on a trois grandes tubulures fermées à vis, par des plaques en fonte, qu'on remplace à volonté par des platines en cuivre portant les ajutages ou orifices sur lesquels on veut expérimenter, et dont la forme peut être variée à l'infini. Sur le haut de la caisse est encore une tubulure à laquelle on adapte verticalement, à vis et à volonté, un, ou deux, ou trois, etc., courts tuyaux ayant $0^m,50$ de hauteur et $0^m,20$ de diamètre; de cette manière on peut produire l'écoulement par les ajutages sous des charges qui vont graduellement en augmentant de $0^m,50$ en $0^m,50$. En fermant la tubulure qui est sur le haut de la caisse, on obtient une charge de $9^m,75$; c'est l'élévation de la cuvette sur le centre des orifices.

Cet appareil a été établi, sur la demande de l'Académie des Sciences de Toulouse, par l'administration de la ville, qui a bien voulu encore faire les frais de toutes les expériences dont il est ici question. Ces deux corps se sont ainsi donné des titres à la reconnaissance du monde savant.

1^m 30 du déversoir, et son bord inférieur était à 0^m,21 au dessus du fond du canal. De sorte qu'en amont du déversoir il y avait comme un petit bassin de 1^m,30 de long, 0^m,74, de large, et où la profondeur d'eau a varié de 0^m,20 à 0^m,41 : toutes les fois qu'elle excédait 0^m,21, le fluide qui entrait dans ce bassin était au dessous du niveau de celui qui s'y trouvait déjà.

2° En un *bassin de jauge*, autre caisse en bois, mais doublée en zinc, placée sous les déversoirs, et dans une direction perpendiculaire au canal : elle avait 4 mètres de long, 1 mètre de large et 0^m,80 de profondeur ; elle pouvait ainsi contenir jusqu'à 3,20 mètres cubes d'eau. M. Castel l'étalonna avec le plus grand soin, à l'aide d'une mesure-étalon de 50 litres, et dont la capacité avait été bien déterminée en pesant l'eau qu'elle contenait étant recouverte par une glace bien plane. Après que le bassin fut rempli aux deux tiers, à chaque mesure que l'on ajoutait, on prenait très exactement la distance de la surface fluide à un point de repère marqué sur le bord supérieur ; et il fut dressé une table donnant le volume d'eau dans le bassin, qui correspondait à chaque distance. Vers la fin des expériences, l'étalonnage fut répété, et on trouva la capacité augmentée dans le rapport de 3000 à 3006.

3° Entre le bassin et le canal, immédiatement sous les déversoirs, était une *auge* convenablement disposée, et mobile autour d'un pivot adapté à son extrémité opposée aux déversoirs : elle recevait l'eau qui en sortait, et elle la versait hors du bâtiment. On reculait son extrémité mobile lorsqu'on voulait que cette eau tombât dans le bassin de jauge.

4° Les déversoirs furent d'abord ouverts dans une cloison faite en planches d'environ un pouce d'épaisseur; car M. Castel désirait se rapprocher autant que possible de ce qui se fait dans la pratique, afin de lui être plus directement et plus sûrement utile. Mais quelque espèce de bois qu'on employât, il se tourmentait tellement par l'alternative de la mouillure et de la sécheresse, que, parfois, à la fin d'une séance, M. Castel ne retrouvait plus les mêmes dimensions qu'il avait eues au commencement. Il fut obligé d'abandonner ces cloisons, et il leur substitua des platines en cuivre assujéties dans de larges cadres en fonte. On eut sept platines, autant que de largeurs de déversoir, elles étaient de $0^m,10$, $0^m,20$, $0^m,30$, $0^m,40$, $0^m,50$, $0^m,60$ et $0^m,68$; on se rappellera que le bassin avait $0^m,74$ (ces largeurs, mesurées après la pose des platines, se sont trouvées de $0^m,1004$, $0^m,1994$, $0^m,3002$, $0^m,3998$, $0^m,5024$, $0^m,6001$ et $0^m,6804$). Le bord inférieur ou le seuil de tous ces déversoirs était à $0^m,17$ au dessus du fond du canal.

M. Castel voulait, par les expériences qu'il allait faire, constater l'exactitude des formules admises, et déterminer les coefficiens qui ramèneraient leurs résultats, pour les divers cas, c'est-à-dire pour les différentes largeurs et charges qui peuvent se présenter, aux résultats qu'il aurait trouvés : de sorte qu'en définitive la détermination des coefficiens, pour différentes largeurs et charges, était l'objet immédiat de son travail.

Son appareil, ainsi que nous venons de le dire, lui permettait sept largeurs. Pour chacune d'elles il se donnait les charges de $0^m,03$, $0^m,04$, $0^m,05$, $0^m,06$, $0^m,08$ et $0^m,10$: pour les petits déversoirs, il avait encore des

charges augmentant de deux en deux centimètres, et tout autant que la quantité d'eau dont il pouvait disposer, sans nuire au service des fontaines publiques, le lui permettait. Quoique les machines du château d'eau donnassent ou pussent donner plus de 50 litres par seconde, il n'en employait guère que de 20 à 25; dans quelques cas extrêmes seulement, et pour peu de temps, il a été plus haut; une fois, jusqu'à 37,48.

Pour chacune de ses largeurs et de ses charges, il avait à prendre, 1° la charge avant et après l'inflexion (H et h); 2° la dépense (Q). La largeur (L) du déversoir lui était connue. Il calculait ensuite, avec ces données, le coefficient de la formule ordinaire par l'expression

$$\frac{2{,}953 \, \mathrm{L} \, \mathrm{H} \sqrt{\mathrm{H}}}{\mathrm{Q}}.$$

Afin d'obtenir les charges aussi exactement que possible, il avait fait placer transversalement sur le canal deux bandes de fer, l'une au dessus du déversoir, et l'autre à $0^{m},49$ de distance : leurs extrémités portaient sur des vis. Les surfaces supérieures en étaient bien dressées, et, à l'aide des vis, on les disposait de manière que le plan passant par ces deux surfaces fût parfaitement horizontal. A chaque expérience, l'horizontalité était vérifiée à l'aide d'un niveau à bulle d'air, et elle était rétablie s'il y avait lieu : la distance du plan au seuil du déversoir se prenait également avec exactitude. Sur le milieu des bandes, et parallèlement à la direction du canal, on posait une règle portant dix tiges en cuivre, terminées en pointe, pouvant glisser et descendre chacune dans une coulisse, divisées en millimètres, et un nonius tracé sur

la coulisse indiquait les dixièmes de millimètre. Elles étaient espacées de cinq en cinq centimètres environ ; la pointe de la première se trouvait immédiatement au dessus de l'arête intérieure du seuil.

Lorsque M. Castel avait à faire une expérience, il commençait par s'assurer que le déversoir convenable était bien établi, et que toutes les parties de l'appareil étaient bien disposées. Ensuite, et à l'aide du robinet-vanne, il faisait donner au canal une certaine quantité d'eau par un des trois fontainiers qui l'assistaient; il montait à son poste près du déversoir, et il faisait augmenter ou diminuer cette quantité, à l'aide d'un second robinet, jusqu'à ce qu'il eût à peu près la charge voulue: il aurait fallu de trop longs tâtonnemens pour y arriver avec une entière exactitude, et elle n'était pas nécessaire aux résultats qu'on avait à en déduire, ainsi que nous le verrons par la suite. Lorsque le régime du courant était bien établi, M. Castel baissait toutes ses tiges, il amenait leurs pointes au contact de la surface fluide, et il les y mettait aussi exactement qu'il lui était possible. Cette opération était longue et délicate, elle exigeait de la part de l'observateur autant de discernement que de conscience; quelques précautions qu'on eût prises, la surface fluide n'en éprouvait pas moins des oscillations de hausse et de baisse, très petites à la vérité dans la plupart des cas; mais encore, dans tous, n'en fallait-il pas moins apprécier leur amplitude et en prendre le terme moyen. Lorsque M. Castel avait fait tout ce qu'il pouvait à cet égard, il descendait, et il allait au bassin de jauge pour déterminer la dépense.

Après s'être convaincu de ses propres yeux que le

bassin était bien à sec, et que les soupapes de fond étaient bien fermées, il prenait en main son compteur, marquant les quarts de seconde ; il recommandait l'attention au fontainier placé près de l'auge dans laquelle tombait l'eau sortant du déversoir, et, l'œil fixé sur l'aiguille du compteur, il donnait le signal par un mot hautement prononcé. Sur-le-champ l'auge était brusquement retirée, et l'eau entrait dans le bassin. On l'y laissait couler jusqu'à ce qu'elle fût aux environs d'une marque indiquant trois mètres cubes d'eau. Alors M. Castel, revoyant le compteur, attendait l'instant convenable pour donner son second signal : il le donnait, et de suite l'auge était subitement reportée sous le déversoir. Cela fait, il prenait note du nombre de secondes et fractions de secondes qu'avait duré l'écoulement.

Il retournait ensuite aux tiges : il examinait s'il n'était survenu aucun changement dans la hauteur de l'eau, il revoyait tous ses points de contact, et il inscrivait la longueur de chaque tige. Cette longueur, retranchée de la distance du plan de niveau au seuil, donnait l'élévation au dessus du seuil de chacun des dix points de la surface fluide correspondant à une des dix tiges. Ces élévations allaient en croissant à mesure qu'elles s'éloignaient du déversoir; mais bientôt, à $0^m,2$, ou $0^m,3$, ou $0^m,4$, l'accroissement devenait insensible, et l'on avait la plus grande des élévations ou la charge proprement dite H. La plus petite des élévations était l'épaisseur de lame fluide à son passage sur le seuil; étant retranchée de H, elle donnait la quantité *h*, dont la surface de l'eau s'était infléchie.

Durant le temps employé à ces déterminations, les

fontainiers, à l'aide de flotteurs, avaient établi le calme dans le bassin de jauge, notamment dans la partie où se trouvait le repère. M. Castel allait y prendre, encore avec une règle portant une tige mobile et terminée en pointe, la distance entre le niveau de l'eau et la règle placée sur le repère. Cette distance, à l'aide de la table dressée lors de l'étalonnage du bassin, lui indiquait le volume d'eau écoulé; et ce volume, divisé par le temps de l'écoulement, lui donnait la dépense.

Cela fait, il calculait aussi la dépense par la formule ordinaire ($2{,}953\,L\,M\sqrt{H}$); il la divisait par celle qu'il venait de trouver, et le quotient était le coefficient fourni par cette expérience.

Elle était alors terminée; on vidait le bassin, etc.

Immédiatement après on la répétait, et si, dans quelque circonstance, il se trouvait une différence non insignifiante avec la première, on y revenait une troisième fois.

C'est d'une telle manière et avec tous ces soins que M. Castel a fait les 237 expériences portées aux trois grands tableaux joints à son compte rendu.

Elles sont divisées en trois suites, exécutées chacune à une époque différente.

La première comprend les expériences faites avec des déversoirs ouverts dans les cloisons de bois. En comparant leurs résultats avec ceux des suites postérieures, on n'y trouve que de petites différences, et l'on en tire cette conséquence importante pour la pratique, que l'épaisseur du barrage dans lequel le déversoir est pratiqué peut varier de 2 à 30 millimètres sans qu'il en résulte de différence sensible dans le résultat du jaugeage; et certainement cette limite de 30 millimètres

peut encore être dépassée et de beaucoup, car la lame fluide, après avoir passé sur l'arête intérieure du seuil, se relève comme si elle était projetée dans l'air, et elle ne retoucherait le seuil en retombant que lorsqu'il aurait une largeur considérable, à moins que la charge ne fût très petite.

La seconde suite d'expériences fut faite avec des déversoirs en minces platines de cuivre, sur un plan bien arrêté et uniforme pour chacune des cinq largeurs de déversoir qu'on avait alors ($0^m,10$, $0^m,20$, $0^m,30$, $0^m,40$ et $0^m,50$). Les résultats en furent communiqués à quelques personnes; j'étais du nombre. Nous vîmes avec étonnement et satisfaction la marche régulière qu'ils suivaient et le jour qu'ils répandaient sur la question des déversoirs; toutefois nous engageâmes M. Castel à essayer des déversoirs encore plus larges.

Il eut égard à notre invitation : il fit encore faire deux nouveaux déversoirs, ceux de $0^m,60$ et de $0^m,68$. De plus, profitant de l'expérience et de l'habitude que trois mois d'observations venaient de lui donner, et sentant qu'il pouvait mieux faire en quelques points, par exemple obtenir plus de calme dans l'eau près du déversoir, il recommença tout, refit tout, et consacra encore près de deux mois à une troisième suite d'expériences. Celle-ci, dont les résultats sont d'ailleurs presque identiques avec ceux de la seconde, nous paraît un vrai chef-d'œuvre dans l'art de faire les expériences. Je donne ici ces résultats en supprimant à chaque expérience toutes les élévations de la surface fluide au dessus du seuil à différentes distances du déversoir, sauf la plus grande qui est la charge, et en prenant une seule des deux ou trois ex-

périences faites avec le même déversoir et la même quantité d'eau (1).

Largeur du déversoir.	Charge sur le seuil.	Inflexion du fluide. Quantité.	Inflexion du fluide. Longueur	Écoulement. Durée.	Écoulement. Prod. en 1"	Coefficient concl.
Mètres.	Mètres.	Mètres.	Mètres.	Secondes.	Mètres.	
0,1004	0,2404	0,0164	0,345	142	20,80	0,5952
—	0,2203	0,0129	0,300	161,5	18,22	0,5942
—	0,1987	0.0117	0,300	199	15,59	0,5936
—	0,1802	0,0107	0.250	219	13,47	0,5938
—	0,1587	0,0098	0,250	266	11,10	0,5921
—	0,1387	0,0092	0,250	325,6	9,066	0,5919
—	0.1199	0,0087	0,250	406	7,259	0,5897
—	0,1005	0,0081	0,200	530	5,581	0,5909
—	0,0798	0,0075	0,200	106,5	3,958	0,5923
—	0,0607	0,0068	0,150	150,3	2,637	0,5947
—	0,0506	0,0063	0,150	200	2,914	0,5968
—	0,0425	0,0056	0,150	251,5	1,581	0,6043
—	0,0302	0,0049	0,150	432,7	0,961	0,6174
0,1994	0,2068	0,0201	0,417	88	32,98	0,5955
—	0,1779	0,0164	0,350	113	26,28	0,5947
—	0,1595	0,0150	0,350	131,5	22 31	0. 947
—	0,1406	0.0130	0,300	160,5	18.40	0,5926
—	0,1195	0,0131	0,350	204 5	14,91	0,5922
—	0,0996	0,0119	0,250	268,5	10 97	0.5926
—	0,0802	0,0106	0,250	370	7,961	0,5945
—	0,0598	0,0093	0 200	563	5,197	0,6028
—	0,0515	0,0077	0,200	97,7	4,204	[illegible]
—	0,0396	0,0067	0,200	141,5	2,872	0,6189
—	0,0303	0,0057	0,150	206,7	1,938	0,6240
0,3002	0,1380	0,0172	0,417	108,2	27,41	0,6031
—	0,1205	0,0152	0,300	121,7	24,40	0,6040

(1) M. Castel avait encore commencé une autre classe d'expériences sur des canaux de différente largeur, barrés transversalement, et où l'eau déversait sur toute la longueur du barrage : il en était aux premiers essais lorsque l'hiver est venu mettre un terme à ses opérations.

Un de ces essais le porte à dire qu'avec un tel barrage, dans son ancien canal de 0m,74 de large, le coefficient de réduction varierait de 0,665 à 0,676.

Suite du tableau précédent.

Largeur du déversoir.	Charge sur le seuil.	Inflexion du fluide.		Écoulement.		Coëfficient conclu.
		Quantité.	Longueur	Durée.	Prod. en 1″	
Mètres.	Mètres.	Mètres.	Mètres.	Secondes.	Litres.	
0,3002	0,0995	0,0135	0,300	174,3	16,81	0,6040
—	0,0793	0,0119	0,250	246,5	11,98	0,6051
—	0,0605	0,0098	0,250	367	8,049	0,6101
—	0,0507	0,0080	0,200	473	6,235	0,6162
—	0,0409	0,0067	0,200	92,5	4,537	0,6232
—	0,0316	0,0055	0,200	132	3,141	0,6307
0,3998	0,1240	0,0182	0,417	91,2	32,04	0,6215
—	0,1051	0,0160	0,345	118,3	25,00	0,6214
—	6,0805	0,0125	0,300	176,7	16,72	0,6200
—	8,0598	0,0100	0,250	273	10,75	0,6225
—	0,0485	0,0079	0,200	372,7	7,893	0,6359
—	0,0399	0,0066	0,200	498	5,947	0,6320
—	0,0308	0,0054	0,200	728,5	4,060	0,6362
0,5024	0,0973	0,0154	0,345	104,5	28,42	0,6311
—	0,0805	0,0123	0,300	137,7	31,42	0,6321
—	0,0607	0,0092	0,250	209,3	14,02	0,6318
—	0,0503	0,0079	0,250	281	10,59	0,6327
—	0,0407	0,0062	0,250	381	7,753	0,6364
—	0,0313	0,0050	0,200	560	5,275	0,6420
0,6001	0,0991	0,0150	0,417	82,5	35,61	0,6441
—	0,0809	0,0123	0,300	112	26,28	0,6444
—	0,0602	0,0092	0,250	173,2	16,88	0,6448
—	0,0517	0,0079	0,250	222,7	13,41	0,6437
	0,0388	0,0062	0,200	343	8,729	0,6445
—	0,0311	0,0050	0,200	466,5	6,331	0,6513
0,6804	0,0931	0,0142	0,417	78,7	37,48	0,6566
—	0,0796	0,0120	0,350	99,3	29,59	0,6557
—	0,0606	0,0090	0,260	150,1	19,65	0,6555
—	0,0501	0,0077	0,250	199,7	14,77	0,6555
—	0,0414	0,0063	0,200	265	11,10	0,6558
—	0,0288	0,0049	0,150	353,5	6,477	0,6596

M. Castel a examiné en détail les erreurs qu'il peut avoir commises dans ses expériences.

Il trouve que dans l'estimation de la largeur des dé-

versoirs, même des plus petits, l'erreur ne peut s'être élevée à $\frac{1}{500}$.

Dans celle des dépenses, à $\frac{1}{350}$.

Dans les charges, et c'est la partie la plus chanceuse, vu que l'erreur est proportionnelle à $H\sqrt{H}$, il ne pense pas qu'elle ait atteint $\frac{1}{200}$.

En somme, il croit pouvoir répondre de ses résultats, des coefficiens, au moins à $\frac{1}{150}$.

Pour nous qui avons bien examiné ces résultats et la marche qu'ils suivent, nous pensons pouvoir en répondre à $\frac{1}{300}$.

Les causes d'erreur dans les différens élémens d'une question ne marchent pas toutes dans le même sens; presque toujours elles se compensent mutuellement en partie; ce sera encore ici le cas.

Pour mieux juger des résultats de ces bonnes et belles expériences, nous allons résumer et rapprocher ceux de la troisième suite dans le tableau de comparaison qui suit (1).

---

(1) Dans ce tableau, les dépenses ont été réduites à ce qu'elles eussent été si les largeurs et les charges des déversoirs avaient eu exactement la valeur qui est notée. Cette réduction pouvait se faire avec exactitude et sans qu'il en résultât absolument aucune différence dans les coefficiens.

Les expériences de M. Castel font voir que Q est à peu près proportionnel à $H\sqrt{H}$: en conséquence, lorsque la différence entre deux valeurs de H sera fort petite, les valeurs de Q correspondantes seront exactement proportionnelles aux $H\sqrt{H}$ respectifs, et d'une des valeurs de Q on déduira l'autre, L demeurant le même. Pareillement, lorsque la différence entre deux largeurs de déversoirs sera très petite, comme entre $0^m,10$ et $0^m,1004$, les dépenses peuvent être regardées, sans erreur sensible, comme proportionnelles aux largeurs.

Charge sur le seuil.	DÉPENSES, la largeur du réservoir étant de							COEFFICIENS CONCLUS, la largeur du déversoir étant de						
	0m,10.	0m,20.	0m,30.	0m,40.	0m,50.	0m,60.	0m,68.	0m,10.	0m,20.	0m,30.	0m,40.	0m,50.	0m,60.	0m,68.
Mètres.	Litres.	Litres.	Litres.	Litres.	Litres.	Litres.	Litres.							
0,24	20,67							0,595						
0,22	18,11							0,594						
0,20	15,68	31,46						0,594	0,596					
0,18	13,40	26,82						0,594	0,595					
0,16	11,19	22,50						0,592	0,595					
0,14	9,137	18,84	27,99					0,592	0,593	0,613				
0,12	7,239	14,54	22,25	30,52				0,590	0,592	0,604	0,621			
0,10	5,517	11,07	16,93	23,21	29,47	36,09	41,70	0,591	0,593	0,604	0,621	0,631	0,644	0,657
0,08	3,957	7,845	22,12	16,57	21,12	25,84	29,81	0,592	0,595	0,606	0,620	0,632	0,644	0,656
0,06	2,582	5,239	7,944	10,81	13,71	16,79	19,35	0,595	0,604	0,610	0,622	0,632	0,645	0,656
0,05	1,970	4,036	6,102	8,266	10,45	12,75	14,74	0,597	0,611	0,616	0,626	0,633	0,644	0,656
0,04	1,420	2,924	4,417	5,973	7,528	9,136	10,53	0,604	0,619	0,623	0,632	0,636	0,645	0,656
0,03	0,946	1,915	2,904	3,905	4,926	5,307	6,88	0,618	0,624	0,631	0,636	0,642	0,651	0,660

Résultats des expériences.

Voyons d'abord en faveur de laquelle des deux formules sus-mentionnées (p. 33) déposent ces expériences.

Pour qu'une formule donnant la dépense fût parfaitement établie, il faudrait que le rapport entre la dépense et une certaine fonction de chacune des variables qui entrent dans son expression, fût constant; alors le coefficient de réduction à l'expérience serait aussi un nombre constant.

Des deux formules à examiner, quelle est celle qui remplit le mieux cette condition? Comme elles ne diffèrent que par la fonction de la hauteur de l'eau au dessus du seuil, fonction qui est $H\sqrt{H}$ dans l'une, et $H\sqrt{H}-h\sqrt{h}$ dans l'autre; il suffit de savoir laquelle des deux suit de plus près le rapport de Q dans ses variations, L étant toujours le même. La question est résolue par le tableau suivant, où l'on a mis en regard la série des rapports des diverses valeurs de Q pour chaque largeur de déversoir, et la série des rapports des valeurs de $H\sqrt{H}$ d'une part, et celle de $H\sqrt{H}-h\sqrt{h}$ de l'autre, en prenant pour unité toutes les valeurs concernant la charge de $0^m,08$. Cette comparaison montre que Q est un peu plus exactement proportionnel à $H\sqrt{H}$ qu'à $H\sqrt{H}-h\sqrt{h}$; ainsi la formule ordinaire :

$$Q = m.\ 2{,}953\ LH\sqrt{H}$$

rend mieux les résultats de l'expérience, et elle doit être adoptée.

Charge sur le seuil H.	Série des $H\sqrt{H}$.	Série des dépenses Q, la largeur du déversoir étant de							Série des $H\sqrt{H} - h\sqrt{h}$.
		0m,10	0m,20	0m,30	0 ,40	0m,50	0m,60	0m,68	
Mètres.									
0,24	5,20	5,22							5,26
0,22	4,56	4,58							4,63
0,20	3,95	3,96	3,96						4,01
0,18	3,38	3,38	3,38						3,42
0,16	2,83	2,83	2,83						2,87
0,14	2,31	2,31	2,31	2,31					2,34
0,12	1,84	1,83	1,83	1,83	1,84				1,86
0,10	14,0	1,39	1,39	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40	1,41
0,08	1,00	1,00	1.00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
0,06	0,650	0.652	0,659	0,655	0,652	0,649	0,650	0,646	0,643
0,05	0,494	0 498	0.508	0,503	0,499	0,495	0,494	0,498	0.486
0,04	0,354	0,361	0,368	0,364	0,360	0,356	0,354	0,353	0,345
0,03	0,230	0,239	0,241	0,239	0,236	0,232	0,232	0,231	0,221

Cette formule est en outre la plus simple : elle ne renferme que deux variables, L et H, tandis que l'autre contient de plus h, ou la grandeur de l'inflexion de la surface fluide, grandeur dont une très exacte détermination est à peu près impossible. M. Castel insiste sur ce point. La surface fluide, immédiatement au dessus du seuil, présente fort souvent des dépressions assez considérables dues à l'action du fluide qui arrive latéralement, en s'inclinant aussi vers le seuil, le long des parties du barrage qui sont à droite et à gauche de l'ouverture ou déversoir; ces dépressions changent continuellement de place, de sorte que la hauteur de l'eau au dessus du même point du seuil varie d'un moment à l'autre; M. Castel l'a vue varier d'un centimètre et plus dans les déversoirs étroits et sous les fortes charges. Quoiqu'une

telle variation soit bien moindre dans les larges déversoirs, elle est cependant toujours sensible.

La valeur H se détermine bien plus exactement, et une observation de M. Castel rend cette détermination facile. Il a remarqué que vers le sommet de l'angle formé par le barrage dans lequel le déversoir est ouvert, et par les parois du canal; l'eau est à peu près sans mouvement, et qu'elle s'y tient à la même hauteur que dans le canal avant son inflexion, c'est-à-dire à la hauteur H. Ainsi, pour avoir cette donnée principale du problème à résoudre, il ne sera pas nécessaire d'avoir recours à un nivellement, opération toujours bien délicate lorsqu'il faut l'avoir en millimètres et même en fractions de millimètre. (J'avais déjà fait une remarque pareille à celle de M. Castel, sans toutefois avoir aussi exactement constaté le fait, et j'avais donné un moyen bien simple d'obtenir H. *Traité d'hydraulique*, p. 155.)

En comparant, dans le tableau ci-dessus, les séries des rapports d'une dépense à l'autre avec la série des $H\sqrt{H}$, on voit qu'au dessus de la charge de $0^m,08$, et même de $0^m,06$, les différences sont très petites, elles ne s'élèvent pas à un centième (à une exception près); ainsi, en se bornant à toute l'exactitude qu'on exige dans la pratique, elles peuvent être regardées comme nulles. Au dessous de la charge de $0^m,6$, il est vrai, les différences sont plus considérables, et d'autant plus que la charge est plus faible; mais dans les déversoirs étroits seulement, car au dessus de celui de $0^m,40$, les rapports redeviennent égaux. De sorte qu'en faisant abstraction des charges de $0^m,05$ au dessous, et on est libre de les éviter dans la pratique, on peut dire que Q

est sensiblement proportionnel à $H\sqrt{H}$; et qu'à cet égard la formule ordinaire est bien établie. Les expériences de M. Castel en donnent la preuve, et elle n'avait pas encore été donnée, du moins que je sache.

Malheureusement il n'existe pas une telle proportionnalité entre les dépenses et les largeurs du déversoir, quelque naturel qu'il parût de l'admettre, et quoiqu'elle ait été explicitement ou implicitement admise par tous les auteurs. Cependant, dans les expériences de M. Castel, les dépenses augmentent dans un plus grand rapport que les largeurs, d'abord faiblement, et puis d'une quantité notable, et de plus en plus comme on le voit dans les lignes suivantes.

Charge sur le seuil	Rapports des dépenses, les largeurs du déversoir étant comme						
	1	2	3	4	5	6	6,8
Mètres.							
0,10	1,00	2,01	3,07	4,21	5,35	6,54	7,56
0,08	1,00	2,01	3,07	4,19	5,34	6,52	7,53
0,06	1,00	2,03	3,08	4,19	5,31	6,50	7,49

Ce que nous avons à dire sur les coefficiens et sur la marche qu'ils suivent, découle naturellement de ce que nous venons d'exposer sur le rapport de la dépense et aux charges et aux largeurs des déversoirs.

On a vu que le rapport de la dépense à $H\sqrt{H}$ est à peu près constant jusqu'aux petites charges; qu'ensuite il augmente, et de plus en plus, à mesure que les charges baissent, mais d'autant moins que le déversoir est plus large. En conséquence, à partir de notre plus petite

charge, celle de $0^m,03$, les coefficiens diminueront, et de moins en moins jusqu'à un certain point, au delà duquel ils seront à peu de chose près constans; et ce point se trouvera d'autant plus rapproché de l'origine, c'est-à-dire que la charge y sera d'autant plus petite, que le déversoir aura plus de largeur. Ainsi, pour les sept déversoirs de $0^m,68$, $0^m,60$, $0^m,50$, $0^m,40$, $0^m,30$, $0^m,20$, $0^m,10$, la charge où la diminution cesse sera à peu près respectivement de $0^m,04$, $0^m,05$, $0^m,06$, $0^m,08$, $0^m,10$, $0^m,11$, $0^m,12$. Toutefois, dans les déversoirs étroits, ceux de $0^m,10$, et de $0^m,20$, au delà de cette charge, il y a un petit rehaussement, les coefficiens éprouvent une petite augmentation; de sorte que leur suite présente, vers la charge de $0^m,14$, un *minimum* bien prononcé, et cela dans la seconde suite des expériences comme dans la troisième.

Puisque les charges, abstraction faite des petites, n'ont qu'une faible influence dans les variations des coefficiens, celles qu'on a remarquées dans les observations de M. Castel (de $0^m,59$ à $0^m,66$, et même $0^m,67$,) seront un effet de largeur des déversoirs. Les coefficiens augmenteront avec les largeurs, et presque entièrement comme le rapport de la dépense à la largeur. Ainsi, dans les sept déversoirs, sous la charge de $0^m,10$, le rapport ayant augmenté comme 1000, 1003, 1023, 1052, 1068, 1090 et 1111, les coefficiens ont crû comme 1000, 1003, 1022, 1051, 1068, 1090 et 1112, leur valeur étant 0,591, 0,593, 0,604, 0,621, 0,631, 0,644 et 0,657 (1).

(1) En ayant égard à la vitesse que l'eau possède dans le canal à

Les coefficiens continueront-ils à augmenter ainsi et indéfiniment avec la largeur des déversoirs? Si cela était, il n'y aurait plus de formule possible, ou du moins à la formule il faudrait joindre une table donnant un coefficient pour chaque largeur; et comment dresser une telle table pour des largeurs de 10, 20 et 30 mètres?

Mais M. Castel pense que l'augmentation n'est, en majeure partie, qu'un effet de largeur du déversoir relativement à celle du bassin auquel il est adapté. S'il était permis, remarque-t-il, de généraliser les observa-

---

son arrivée dans la sphère d'activité du déversoir, on diminue bien un peu la rapidité de l'augmentation des coefficiens obtenus sous une même charge, mais on ne saurait les ramener à l'égalité. Pour ce cas les coefficiens m se déterminent par la formule

$$Q = 2,953 \, LH\sqrt{H + 0,115 \, w^2}$$

où w représente la vitesse d'arrivée. En la supposant d'un quart plus forte que la vitesse moyenne dans le canal, ce qui est certainement exagéré, on aurait

$$w = \frac{1,25 \, Q}{0,74 \, (H + 0,17)},$$

et notre série des coefficiens pour la charge de $0^m,10$ deviendrait :

	590	592	601	614	626 et 633
au lieu de	591	593	604	621	644 et 657

Mais, d'un autre côté, l'introduction du terme $0,115 \, w^2$ altère notablement la presque constance qui régnait entre les coefficiens, surtout dans les larges déversoirs; ainsi pour celui de $0^m,60$ de large,

au lieu de	644	644	645	644	645 et 651
on aurait	626	631	636	638	640 et 648

En définitive, la formule $2,953 \, m \, LH\sqrt{H}$, dont le coefficient m peut il est vrai varier, quoique d'une petite quantité, avec la largeur du déversoir, est encore celle qui rend le mieux tous les faits observés.

tions faites sous les charges moyennes de $0^m,10$ et $0^m,08$, on dirait que, lorsque la largeur du déversoir est moindre que le quart de celle du bassin, l'influence de celle-ci est presque insensible et même négligeable, puisqu'elle ne donnerait pas lieu à une erreur d'un centième. Alors et au dessous de cette limite, la dépense serait proportionnelle à la largeur, et le coefficient serait constant, il ne descendrait guère au dessous de 0,60. De plus, M. Castel est porté à croire, d'après quelques premiers essais qu'il a faits sur des canaux de différentes largeurs qui déversent leur eau par dessus de simples barrages, que lorsque la largeur du déversoir approche de celle du canal, ou même qu'elle lui est égale, les coefficiens ne dépasseront pas 0,67 : ce serait leur limite supérieure.

Quelque fortes que soient les présomptions en faveur de cette opinion, il y a cependant des personnes qui pensent encore que l'augmentation des coefficiens est un effet de la largeur absolue et non de la largeur relative des déversoirs, et par suite, que l'augmentation peut se poursuivre bien au delà du terme sus-mentionné. L'expérience seule peut lever les doutes, et résoudre définitivement ce point décisif de la question du jaugeage des eaux par les déversoirs. C'est M. Castel qui a mené la question jusqu'à ce point, jusqu'à la dernière difficulté; c'est plus particulièrement à lui à la lever; il a déjà fait ses premières dispositions et tout porte à croire qu'il en viendra à bout.

Les expériences qu'il a déjà faites donnent des notions encore plus étendues et plus précises que celles qu'on avait sur une autre question concernant les déversoirs

et qui avait fixé l'attention des savans, la courbure ou l'inflexion qu'éprouve la surface fluide dans un canal en approchant d'un déservoir.

Sans entrer dans aucun détail sur cet objet, notamment en ce qui se réfère à la nature de la courbe, je me bornerai à résumer, de la manière suivante, les résultats des faits notés aux colonnes 3 et 4 du tableau donné à la page 233.

1° La longueur sensible de l'inflexion, de celle qui excède un ou deux dixièmes de millimètres, n'a varié que de $0^m,15$ à $0^m,42$, elle n'a jamais dépassé et même atteint $0^m,49$. Naturellement elle a été d'autant plus grande que la charge et la largeur du déversoir étaient plus considérables.

2° La quantité absolue de l'inflexion a été d'environ 5 millimètres pour la charge de $0^m,03$, quelle qu'ait été la largeur du déversoir, ensuite elle a augmenté avec la charge, et d'autant plus que le déversoir était plus large.

3° L'inflexion, comparativement à la charge, ou $\frac{h}{H}$, diminue au contraire lorsque la charge augmente. Elle croît avec la largeur du déversoir jusqu'à une certaine limite (du tiers à la moitié du canal), au-delà elle n'éprouve que de petites variations; elles ont été de 0,15 à 0,17 seulement dans les déversoirs de $0^m,68$, $0^m,60$, $0^m,50$, et même $0^m,40$. C'est vraisemblablement ce peu de variation dans les larges déversoirs qui a porté quelques auteurs à avancer que le rapport entre la dépression et la charge était constant: Dubuat l'estimait de 1

à 2; Robison de 2 à 7; ce qui serait encore presque double de celui de 153 à 1000, ou de 2 à 13, observé par M. Castel dans ses plus larges déversoirs.

Premier Mémoire sur les Ethers à Acides organiques non volatils;

PAR M. GUÉRIN-VARRY.

Lu à l'Académie des Sciences le 27 juin 1836.

Si les éthers à acides organiques volatils et à acides inorganiques ont été l'objet d'une étude profonde et sont bien connus aujourd'hui, il n'en est pas de même des éthers à acides organiques non volatils.

L'histoire succincte des travaux entrepris sur ces composés suffira pour le prouver.

MM. Thénard, Henri et Plisson, Pelouze et Malaguti, sont les seuls chimistes qui s'en soient occupés.

M. Thénard, en traitant l'alcool par les acides citrique et malique, aidés de l'acide sulfurique, a vu qu'il se forme avec chacun de ces acides une matière oléagineuse, inodore, plus pesante que l'eau, sensiblement soluble dans ce liquide, très soluble dans l'alcool d'où l'eau la précipite tout-à-coup, décomposable par les alcalis en alcool et en acide citrique ou malique. Il a constaté en outre que cette matière ne se volatilise pas dans le courant de l'opération.

Ce savant, en faisant subir le même traitement à l'a-

cide tartrique, n'a pu séparer de la liqueur au moyen de l'eau, une substance oléagineuse. Il regarde le produit qu'il a obtenu en dernier lieu comme un mélange de sulfovinate et de tartrovinate de potasse, ou bien du premier sel et d'éther tartrique.

MM. Plisson et Henri ont préparé avec l'alcool et l'acide kinique un composé solide qu'ils regardent comme de l'éther kinique; il a beaucoup de rapports suivant eux avec l'éther tartrique de M. Thénard.

M. Pelouze, en chauffant entre 50 et 60° un mélange d'acide citrique, d'alcool, d'acide hydrochlorique et d'éther sulfurique, a eu de l'éther citrique. Mais il paraît que l'éthérification n'a pas toujours lieu. M. Malaguti vient de préparer récemment l'éther mucique à l'état cristallin, en exposant à une température modérée de l'alcool et de l'acide mucique préalablement dissous dans l'acide sulfurique.

On voit, d'après cet exposé, que nos connaissances sur les éthers à acides organiques non volatils sont encore très bornées.

C'est une lacune qui existe dans l'histoire des éthers : si je ne l'ai pas remplie entièrement, du moins je pense que les résultats auxquels je suis arrivé nous mettront sur la voie pour découvrir ces composés.

Mon travail est divisé en deux parties : dans la première, j'examine l'action des acides tartrique et paratartrique sur l'alcool; la seconde partie est consacrée à la réaction de ces mêmes acides sur l'esprit de bois.

Première Partie.

§ I.

Action de l'acide tartrique sur l'alcool.

M. Trommsdorf, en dissolvant à chaud de l'acide tartrique dans l'alcool absolu, et en rapprochant la liqueur, a vu il y a long-temps que cet acide ne cristallise pas par le refroidissement. Cette liqueur, saturée par la craie, lui a donné du tartrate de chaux et un liquide qui renfermait de l'acide tartrique, de l'alcool et de la chaux.

Cette expérience et l'action éthérifiante que l'acide oxalique exerce sur l'alcool sans l'intervention de l'acide sulfurique, me conduisirent à penser que j'obtiendrais de l'éther tartrique ou de l'acide tartrovinique sans employer un acide inorganique, comme on le fait ordinairement dans la préparation de ces sortes d'éthers.

En conséquence, j'ai dissous à une légère ébullition une partie d'acide tartrique pulvérisé dans son poids d'alcool anhydre, en me servant d'un appareil distillatoire. La dissolution étant faite, je l'ai tenue pendant six heures entre 65 et 70°, après quoi j'ai divisé la masse sirupeuse en deux parties. L'une a été étendue d'eau en quantités de plus en plus grandes dans l'espoir d'avoir l'éther tartrique. Comme les résultats auxquels j'ai été conduit ne sont pas satisfaisans, je les passerai sous silence. L'autre partie a été mise avec quatre fois son volume d'eau, et saturée avec du carbonate de baryte à une douce chaleur. Il s'est précipité du tartrate de baryte

qui a été séparé par le filtre : la liqueur a été rapprochée entre 40 et 50°, elle a laissé déposer un peu de tartrate de baryte; on l'a filtrée et abandonnée ensuite à l'évaporation spontanée. Elle a fourni de beaux cristaux de tartrovinate de baryte.

Si dans cette expérience on a tenu pendant six heures la solution alcoolique d'acide tartrique entre 65 et 70°, c'est pour avoir une grande quantité d'acide tartrovinique. Mais le temps employé à dissoudre l'acide tartrique dans l'alcool bouillant, suffit pour donner de l'acide tartrovinique.

La facilité avec laquelle l'acide tartrique se convertit en ce dernier acide, me fit présumer que cette conversion aurait lieu à la température ordinaire. C'est ce que l'expérience suivante confirme :

On a saturé à froid de l'alcool anhydre par de l'acide tartrique en excès, et on a abandonné la dissolution à elle-même dans un flacon fermé. Après vingt-trois jours, pendant lesquels on a agité de temps en temps le flacon, on a jeté sur un filtre *purifié* (1), la liqueur, afin de la séparer de l'acide tartrique non dissous. Pendant le temps de l'expérience, la température a varié de 10 à 14°,5; le liquide filtré, étendu de quatre fois son volume d'eau, a été neutralisé à froid par du carbonate de baryte et de la baryte; le reste du traitement est le même que le précédent. On a eu de beaux cristaux de tartrovinate de baryte.

Les faits que je viens de signaler prouvent évidemment que l'acide tartrique a un pouvoir éthérifiant qui ne diffère pas de celui de l'acide sulfurique autant qu'on [illegible]

(1) Lavé avec de l'acide hydrochlorique.

le pense généralement. Car d'après M. Magnus, l'acide sulfovinique ne se forme à la température ordinaire que par l'action de l'acide sulfurique concentré sur l'alcool, encore est-il nécessaire que celui-ci soit absolu pour qu'on en obtienne beaucoup.

Observation. — Toutes les fois qu'on sature de l'alcool par de l'acide tartrique à l'aide d'une chaleur même inférieure à 100°, on a toujours une substance sirupeuse, colorée en jaune, quelque purs que soient l'acide et l'alcool. Tandis qu'en opérant la saturation à froid, la solution n'est jamais colorée.

Comme il arrive quelquefois que la présence d'une base énergique ou de son carbonate détermine la formation d'un acide qui ne préexiste pas dans un composé, j'ai voulu savoir si l'acide tartrovinique était tout formé dans la solution alcoolique. A cet effet, j'ai dissous une partie d'acide tartrique pur dans une partie d'alcool anhydre à l'aide d'une légère ébullition ; la solution a été exposée entre 60 et 70°, jusqu'à ce que les deux tiers du liquide eussent été distillés. Le résidu sirupeux a offert tous les caractères de l'acide tartrovinique sans traces d'acide tartrique. Etendu d'eau et abandonné à l'évaporation spontanée, il a donné des cristaux d'acide tartrovinique.

Ainsi donc cet acide se forme dans la liqueur alcoolique par la seule réaction des élémens mis en présence, et il n'est pas le résultat de l'action de la baryte ou de son carbonate sur la liqueur acide. Il y a plus, c'est qu'en neutralisant celle-ci par la baryte, il se produit du tartrate de baryte en plus grande quantité qu'avec le carbonate. La formation du tartrate de baryte se conçoit

facilement en faisant attention que ce sel est insoluble et plus stable que le tartrovinate.

La baryte ou son carbonate, loin de déterminer la formation de l'acide tartrovinique, tendrait à le détruire, en le partageant en acide tartrique et en alcool.

Aux preuves que je viens de fournir sur la formation et l'existence actuelles de l'acide tartrovinique dans la liqueur tartro-alcoolique qui a subi l'ébullition, j'ajouterai qu'en retirant ce produit solidifié et le dissolvant dans l'eau en proportion quelconque, il agit sur la lumière polarisée avec une énergie supérieure à celle de l'acide tartrique primitif, de manière à attester ainsi la modification que les molécules de ce dernier ont subie en s'unissant à l'alcool ou à ses élémens. C'est ce que M. Biot a observé sur mes produits, et qu'il a exprimé dans une note qui a été imprimée dans le n° 26 du Compte rendu des Séances de l'Académie des Sciences, année 1836.

§ II.

Acide tartrovinique.

On le prépare en décomposant le tartrovinate de baryte dissous dans l'eau par l'acide sulfurique; la liqueur passée au travers d'un filtre *purifié* est évaporée dans le vide sec jusqu'à ce que le résidu solide et cristallin n'éprouve plus de perte.

Ainsi préparé, l'acide tartrovinique est d'un beau blanc, il n'a pas d'odeur, il est doué d'une saveur sucrée et acide qui est agréable; son acidité rappelle celle de l'acide tartrique, mais elle est plus faible. Il cristallise en prismes alongés à bases obliques; il est plus dense

que l'eau ; il attire promptement l'humidité de l'air.

L'eau et l'alcool le dissolvent très bien ; il est insoluble dans l'éther ; il brûle avec une flamme semblable à celle de l'alcool, en répandant la même odeur que l'acide tartrique.

Tenu en ébullition pendant dix heures avec quarante fois son poids d'eau, il se transforme entièrement en alcool et en acide tartrique qui se dépose en beaux cristaux.

Cet acide, exposé à l'action de la chaleur, se ramollit à 30° ; il devient de plus en plus mou à mesure que la température s'élève ; à 90° il est en pleine fusion et coule comme un sirop peu épais. A partir de 90°, sa liquidité augmente jusqu'à 140° où il commence à dégager des vapeurs ; à 165° il y a un tel dégagement, qu'on croirait que le liquide est en ébullition. On recueille alors de l'alcool, de l'eau, de l'éther acétique, de l'acide acétique, de l'acide carbonique et de l'hydrogène carboné. à 180° la cornue où se fait la distillation contient un acide qui a une grande analogie avec celui que M. Braconnot s'est procuré en exposant pendant un instant l'acide tartrique à une vive chaleur.

A 200° on a, outre les produits précédens, une huile volatile et une substance analogue à l'esprit pyroacétique. Il reste dans la cornue du charbon, de l'acide pyrotartrique et une matière oléagineuse.

L'acide tartrovinique étendu d'eau, exposé au contact de l'air à 25°, donne quelques moisissures, un sirop contenant des cristaux qui ont toutes les propriétés de cet acide avant qu'il n'eût été dissous.

Il est soluble dans l'acide nitrique à 34° ; au bout

d'une heure on aperçoit des vapeurs rutilantes. En chauffant peu on obtient de l'acide acétique, de l'acide carbonique et de l'acide oxalique cristallisé.

L'acide sulfurique à 66° le dissout complétement sans dégagement de gaz. La solution étant chauffée, produit des acides acétique, carbonique, sulfureux, de l'hydrogène carboné et des traces d'huile douce du vin.

Le fer et le zinc sont dissous par cet acide avec un dégagement d'hydrogène. Il n'exerce aucune action sur l'étain, soit à froid, soit à chaud.

L'acide tartrovinique dissous dans l'eau et versé goutte à goutte dans l'eau de baryte, y forme un précipité qui diminue à mesure que la liqueur approche de la neutralité ; à l'état neutre, elle est encore trouble ; continuant à verser de l'acide, le précipité reparaît. Ce dernier résultat est tout-à-fait opposé à ce qui a lieu avec l'acide tartrique. Dans tous les cas, l'acide nitrique fait disparaître ces précipités, mais plus difficilement lorsqu'il y a un excès d'acide tartrovinique.

Il ne précipite l'eau de strontiane dans aucun cas.

Avec l'eau de chaux, il y a un précipité qui se dissout dans un excès d'acide.

Avec la potasse ou la soude il ne se fait pas de précipité, quel que soit l'état de la liqueur.

Avec l'acétate neutre de plomb, on observe des petits prismes insolubles dans l'acide tartrovinique, et solubles dans l'acide nitrique. Ces cristaux desséchés ont un aspect nacré et sont d'une blancheur éclatante.

Avec le nitrate d'argent en dissolution concentrée, précipité insoluble dans un excès d'acide.

Les caractères que je viens d'indiquer permettent de le distinguer facilement de l'acide tartrique.

0,75 de cet acide ont donné 1,108 d'acide carbonique et 0,383 d'eau.

1g..... 1,481 d'acide carbonique et 0,521 d'eau.

Il en résulte :

	I.	II.	Calculé.	
C......	40,85	40,95	40,91	C^{12}
H......	5,66	5,77	5,56	H^{20}
O......	53,49	53,28	53,53	O^{12}
	100,00	100,00	100,00	

Ces deux analyses s'accordent avec la formule rationnelle qui contient 2 atomes d'acide tartrique anhydre, 1 atome d'éther, et 1 atome d'eau; celui-ci est enlevé en combinant cet acide avec l'oxide d'argent.

Je ferai remarquer que c'est le premier acide de cette espèce qui ait été obtenu à l'état cristallin et analysé.

§ III.

Tartrovinates.

Tous les tartrovinates sont solubles dans l'eau et peu solubles dans l'alcool concentré; si celui-ci est étendu, ils s'y dissolvent très bien; ils cristallisent en général avec de belles formes. Ils sont presque tous gras au toucher; ils brûlent avec une flamme semblable à celle de l'alcool.

Exposés à l'action de la chaleur, les tartrovinates alcalins fondent entre 195 et 215°; ils sont décomposés à

quelques degrés au dessus de cette dernière température. Ils fournissent par leur décomposition de l'eau, de l'alcool, de l'éther acétique, de l'acide acétique, une huile volatile en petite quantité, de l'hydrogène carboné et de l'acide carbonique. Il reste dans la cornue du charbon et un pyrotartrate, si la chaleur n'a pas été trop élevée.

Tenus long-temps en ébullition dans de l'eau, ils se convertissent en alcool et en tartrates acides.

Traités par un alcali entre 160 et 170°, ils laissent dégager de l'alcool, de l'éther acétique et une matière huileuse excessivement amère.

Les analyses de ces composés prouvent qu'on ne peut pas les considérer comme des sels à base d'alcool.

Les tartrovinates se préparent, soit au moyen de l'acide tartrique, de l'alcool et d'un carbonate, soit par double décomposition.

Excepté le tartrovinate d'argent, qui est anhydre, tous ceux que j'ai étudiés renferment de l'eau de cristallisation qu'on leur enlève dans le vide sec.

Dans ceux qui sont neutres, la quantité d'oxigène de l'acide est à celle de la base comme 11 est à 1.

Privés de leur eau de cristallisation dans le vide, ils peuvent être considérés comme formés de deux atomes d'acide tartrique anhydre, d'un atome d'éther et d'un atome de base. Ils ont, d'après cela, une composition tout-à-fait semblable à celle des sulfovinates récemment étudiés par MM. Marchand et Liebig.

Tartrovinate de baryte.—Sa préparation a été exposée précédemment.

Ce sel offre des groupemens de beaux cristaux flabel-

liformes, dont le système cristallin est le prisme oblique rhomboïdal. Il a été impossible de déterminer les angles, parce que ces cristaux ne sont pas nettement terminés.

Il cristallise quelquefois en lames rhomboïdales nacrées.

Il est blanc, inodore, d'une saveur un peu amère.

100 p. d'eau en dissolvent 38,12 p. à 23° et 127,64 p. à 100°. Il est insoluble dans l'alcool et dans l'esprit de bois anhydres, et peu soluble dans l'alcool à 95°.

Il se ramollit à 190° et fond à 200°; il dégage alors une odeur alcoolique et éthérée.

2 gr. ont fourni 0,877 de sulfate de baryte ou 28,78 de baryte pour cent de sel.

Soumis à l'analyse, il a conduit aux résultats suivans :

Sel.	Acide carbonique.	Eau.
2 gr.	1,983	0,757
1,5	1,508	0,577
1	0,996	0,380
4,5	4,487	1,714

Il s'ensuit qu'on a

	Trouvé.	Calculé.	
C.....	27,56	27,69	C^{12}
H.....	4,22	4,14	H^{22}
Ba.....	28,78	28,89	*Ba O*
O.....	39,44	39,28	O^{13}
	100,00	100,00	

D'où l'on tire pour la formule rationnelle de ce sel

$C^8 H^8 O^{10}$, $C^4 H^{10} O$, $BaO + H^4 O^2$ ou bien $C^4 H^4 O^5$, $BaO + C^4 H^4 O^5$, $C^4 H^{10} O + H^4 O^2$.

En exposant 2 gr. de tartrovinate de baryte pulvérisé dans le vide sec, il perd 0°,143 ou 7,15 d'eau pour cent de sel. Cette quantité d'eau correspond à 2 atomes, car si l'on calcule d'après cette formule combien 100 p. de sel contiennent d'eau de cristallisation, on trouve 6,80.

L'équivalent de l'acide tartrovinique déduit de l'expérience, est 2130,20, tandis que d'après la formule rationnelle il est, 2129,57.

Le tartrovinate de baryte sec peut donc être regardé comme formé de deux atomes d'acide tartrique anhydre, d'un atome d'éther et d'un atome de baryte. Il a une composition parfaitement semblable à celle du sulfovinate de baryte.

Enfin l'acide tartrovinique dans le sel de baryte desséché est :

C	43,07	C^{12}
H	5,27	H^{18}
O	51,66	O^{11}
	100,00	

La formule $C^{12} H^{18} O^{11}$, peut s'écrire $C^8 H^8 O^{10}$, $C^4 H^{10} O$, qui représente un bi-tartrate d'éther.

Tartrovinate de potasse. — Il est blanc, inodore, sa saveur est à peine amère. Il cristallise en prismes rhomboïdaux de 124° et de 56° tronqués sur l'arète aiguë; la base est inclinée sur cette arète de 112° 30′.

100 p. d'eau en dissolvent à 23°,5 105,83 p. et à 100° il s'y dissout en toutes proportions. Il est insoluble à

froid dans l'alcool à 95° et dans l'esprit de bois anhydre. L'alcool anhydre bouillant n'en dissout que des traces.

A 200° il se ramollit, et fond à 205.

Une solution aqueuse de ce sel, exposée à l'action d'une douce chaleur, à l'air libre, laisse déposer du bitartrate de potasse, et il se forme de l'alcool. Le dépôt augmente à l'aide d'une ébullition prolongée.

Ce sel se prépare en décomposant le tartrovinate de baryte par le sulfate de potasse en léger excès. La liqueur filtrée est évaporée presque en consistance sirupeuse et traitée par l'alcool, afin de précipiter le sulfate de potasse qu'elle retient; après quoi on filtre de nouveau et on abandonne le liquide à l'évaporation spontanée.

2 gr. pulvérisés, exposés dans le vide sec, ont perdu 0,08 qui correspondent à 4 p. d'eau pour cent de sel.

2 gr. ont laissé 0,769 de sulfate de potasse, ou 20,78 de potasse pour cent de sel.

Le poids atomique de l'acide tartrovinique, calculé d'après ces résultats, est 2135,39, au lieu de 2129,57 que donne la formule du tartrovinate de baryte.

Tartrovinate de potasse.	Acide carbonique.	Eau.
1 gr.	1,165	0,401
1,5	1,762	0,590
2	2,313	0,810
4,5	5,240	1,801

Il en résulte :

	Trouvé.	Calculé.	
C........	32,20	32,38	C^{12}
H	4,44	4,40	H^{20}
Potasse...	20,78	20,83	*K O*
O........	42,58	42,39	O^{12}
	100,00	100,00	

La formule rationnelle de ce sel est $C^8\ H^8\ O^{10}$, $C^4 H^{10} O$, $K\ O + H^2\ O$.

Si l'on calcule d'après cette formule combien 100 p. de sel renferment d'eau de cristallisation, on trouve 3,97 p. au lieu de 4 p. qu'a données l'expérience.

L'acide tartrovinique forme encore avec la potasse un sel alcalin aux réactifs qui cristallise en prismes octogones terminés par des sommets à plusieurs facettes, dont la disposition semble indiquer que la base est oblique.

Tartrovinate de soude. — Il est blanc, il cristallise en lames, les unes rhomboïdales et les autres rectangulaires.

On le prépare comme celui de potasse.

Il est formé d'un atome d'acide tartrovinique, d'un atome de soude et de deux atomes et demi d'eau.

Tartrovinate de chaux. — Il cristallise en prismes blancs rectangulaires et lamelliformes. A 100° il éprouve la fusion aqueuse, et à 210 la fusion ignée; à 215 il se décompose.

Il contient 5 atomes d'eau de cristallisation.

On le prépare comme le tartrovinate de baryte.

Sesqui-tartrovinate de cuivre. — Il est bleu, efflorescent. Ses cristaux sont des prismes alongés ayant l'aspect d'aiguilles soyeuses qui sont groupées confusément.

On l'obtient avec l'acide tartrovinique et le bioxide de cuivre à l'aide d'une douce chaleur; il contient six atomes d'eau.

Tartrovinate de zinc. — Il est blanc, très gras au toucher; il cristallise en prismes rectangulaires groupés les uns sur les autres.

Il se produit en chauffant du zinc avec de l'acide tartrovinique étendu d'eau.

Tartrovinate d'argent. — Il est blanc, il cristallise en prismes dont quelques uns sont renflés vers le milieu. Il est un peu soluble dans l'eau froide.

La lumière lui fait prendre une couleur rose, puis rouge et enfin brune.

A 100° il se décompose, soit lorsqu'il est seul, soit avec de l'eau.

On le prépare en versant une dissolution concentrée de nitrate d'argent dans une dissolution également concentrée de tartrovinate de baryte ou de potasse, en ayant soin que celles-ci soient en excès. Il se précipite une multitude de cristaux prismatiques. Le précipité doit être égoutté à l'abri du contact de la lumière et lavé avec de l'eau froide. Ensuite on le dessèche à une température qui n'excède pas 50°.

Ainsi préparé, il n'a pas éprouvé de perte après être resté cinq jours dans le vide sec.

2 gr. chauffés au rouge ont laissé 0,753 d'argent métallique. D'où :

Oxide d'argent.....	40,44
Acide............	59,56
	100,00

Le nombre proportionnel de l'acide tartrovinique, calculé d'après ce résultat, est 2137,91. En admettant que ce sel est composé d'un atome d'acide tartrovinique et d'un atome d'oxide d'argent, on a :

Oxide d'argent.....	40,53
Acide............	59,47
	100,00

Ces deux résultats diffèrent très peu entre eux.

Tartrovinate d'ammoniaque. — On le prépare en neutralisant exactement l'acide tartrovinique par du carbonate d'ammoniaque, et en abandonnant la dissolution à l'évaporation spontanée.

Ce sel cristallise en fibres soyeuses qui paraissent être des prismes rhomboïdaux très alongés et non nettement terminés.

§ IV.

Action de l'acide paratartrique sur l'alcool.

La composition et la capacité de saturation de l'acide tartrique étant les mêmes que celles de l'acide paratartrique, en outre les paratartrates ayant beaucoup d'analogie avec les tartrates, il était très intéressant d'examiner comment l'acide paratartrique se comporterait avec l'alcool.

L'acide dont j'ai fait usage était d'une pureté parfaite après deux cristallisations.

Quoiqu'on connaisse bien cet acide, j'ai cru qu'il serait curieux d'en mesurer les angles qui n'avaient pas encore été déterminés.

On sait que l'acide paratartrique affecte la forme de prismes obliques et de grands rhombes très diaphanes. L'angle de deux pans est de 110°, l'inclinaison de la base sur l'un de ces pans est de 106° 30′, et sur l'autre pan de 129°.

Sa forme cristalline est donc très différente, au moins sous le rapport des angles, de celle de l'acide tartrique.

Les expériences faites avec l'acide paratartrique et l'alcool, étant la répétition de celles que j'ai mentionnées en traitant de l'acide tartrovinique, je n'entrerai ici dans aucun détail. Je dirai seulement que comme l'acide paratartrique est peu soluble dans l'alcool anhydre, il faut employer 4 parties d'alcool pour une d'acide, et faire bouillir lentement en ayant la précaution de cohober de temps en temps. On cesse de chauffer quand le liquide, rapproché en consistance de sirop, ne laisse rien déposer par le refroidissement; alors on l'étend d'eau, et on le neutralise par le carbonate de baryte. La liqueur filtrée est évaporée entre 50 et 60° et abandonnée à l'air libre.

Ce qui a été dit relativement à l'action de l'alcool sur l'acide tartrique, a lieu avec l'acide paratartrique.

Acide paratartrovinique.

On le prépare en décomposant le paratartrovinate de baryte par l'acide sulfurique.

Cet acide est blanc, inodore, sa saveur est un peu plus sucrée que celle de l'acide tartrovinique; il cristallise en prismes semblables à ceux de celui-ci, excepté que la base est plus inclinée sur l'axe dans l'acide tartrovinique, qu'elle ne l'est dans l'acide paratartrovinique.

La mesure des angles de ces deux acides offrirait de l'intérêt parce qu'ils sont, l'un par rapport à l'autre, ce que sont entre eux les acides dont ils dérivent; mais leurs cristaux sont trop petits et par malheur déliquescens pour être soumis au goniomètre.

L'acide paratartrovinique n'a aucune action sensible sur la lumière polarisée, non plus que l'acide paratartrique qui entre dans sa composition.

Il se comporte avec l'eau, l'alcool et l'éther, comme le fait l'acide tartrovinique. Il brûle avec une flamme semblable à celle de cet acide.

Tenu en ébullition dans quarante fois son poids d'eau, il se décompose en alcool et en acide paratartrique qui cristallise.

La chaleur, les acides sulfurique, nitrique, le zinc, le fer et l'étain, agissent sur cet acide comme sur l'acide tartrovinique.

Son action sur l'eau de baryte est la même que celle de l'acide tartrovinique.

Avec l'eau de chaux il donne un précipité insoluble

dans un excès d'acide et d'eau, mais soluble dans l'acide nitrique.

Avec l'eau de strontiane, précipité soluble dans un excès d'acide.

Avec la potasse, précipité pulvérulent, fin si l'acide domine.

Il détermine dans la soude un précipité opalin qui apparaît un peu avant que la liqueur soit neutre, et qui augmente avec la quantité d'acide; du reste, ce précipité est insoluble dans l'eau froide.

Il exerce la même action sur le carbonate de soude.

Il ne produit pas de trouble dans le sulfate de chaux et dans celui de soude, même après vingt-quatre heures.

Il précipite les acétates de plomb en blanc, ainsi que le nitrate d'argent en dissolution concentrée; ce dernier précipité est formé de prismes semblables à ceux du tartrovinate d'argent.

1 gr. a fourni 1,402 d'acide carboniq. et 0,533 d'eau,
0,5 » 0,697 » 0,268 »

Il en résulte :

	I.	II.	Calculé.	
C......	38,77	38,54	38,95	C^{12}
H......	5,91	5,94	5,83	H^{22}
O......	55,32	55,52	55,22	O^{13}
	100,00	100,00	100,00	

La formule brute $C^{12}\ H^{22}\ O^{13}$, peut se traduire en $C^{8}\ H^{8}\ O^{10}$, $C^{4}\ H^{10}\ O + H^{4}\ O^{2}$, qui représente 2 atomes d'acide paratartrique, 1 atome d'éther et 2 atomes d'eau.

L'acide paratartrovinique renferme donc un atome

d'eau de plus que l'acide tartrovinique. En cela il ressemble à l'acide paratartrique cristallisé, qui contient deux atomes d'eau, tandis que l'acide tartrique n'en contient qu'un.

Paratartrovinates.

Tout ce que j'ai dit des tartrovinates peut s'appliquer aux paratartrovinates, à quelques exceptions près. Par exemple, ils ne donnent pas d'aussi beaux cristaux que les tartrovinates; quelques uns renferment plus d'eau de cristallisation que les tartrovinates correspondans. Cette eau peut leur être enlevée dans le vide sec; ainsi desséchés, ils ont la même composition que les tartrovinates.

Paratartrovinate de baryte. — C'est un sel blanc cristallisant en petits prismes qui, par leur assemblage, engendrent des mamelons. Sous ce rapport il diffère essentiellement du tartrovinate de baryte qui affecte la forme de cristaux flabelliformes.

Il est beaucoup plus soluble dans l'eau à chaud qu'à froid.

L'alcool à 95° et l'esprit de bois anhydre ne le dissolvent pas.

2 gr. de ce sel ont perdu dans le vide sec 0,139 qui correspondent à 6,95 d'eau pour cent de sel.

2 gr. ont donné 0,876 de sulfate de baryte ou 28,74 de baryte pour cent de sel.

Le poids atomique de l'acide paratartrovinique, calculé d'après ces résultats, est 2141,16.

1g,3 de ce sel ont donné 1,299 d'acide carbonique et 0,495 d'eau. D'où :

	Trouvé.	Calculé.	
C........	27,62	27,69	C^{12}
H........	4,24	4,14	H^{22}
Baryte.....	28,74	28,89	*Ba O*
O........	41,40	39,28	O^{13}
	100,00	100,00	

La formule rationnelle de ce sel est, $C^8 H^8 O^{10}$, $C^4 H^{10} O$, $Ba O + H^4 O^2$.

Si l'on calcule en partant de cette formule combien 100 p. de sel renferment d'eau de cristallisation, on trouve 6,80 au lieu de 6,95 fournis par l'expérience.

Il en résulte que le tartrovinate et le paratartrovinate de baryte ont la même composition, et que l'acide paratartrovinique est isomère avec l'acide tartrovinique.

Paratartrovinate de potasse. — Il est blanc, sa saveur est la même que celle du tartrovinate de potasse; mais il ne cristallise pas aussi bien. Ses cristaux paraissent être des prismes à base carrée, tronqués sur les arètes des bases par des facettes très obliques. A l'exception des bases, les faces sont généralement trop petites et trop ternes pour se prêter à des mesures exactes.

On le prépare comme le tartrovinate de potasse.

2 gr. ont perdu dans le vide sec 0,153 ou 7,65 d'eau pour cent de sel.

2 gr. ont laissé 0,738 de sulfate de potasse ou 19,95 de potasse pour cent de sel.

Sa composition correspond à 1 atome d'acide paratartrovinique, 1 atome de potasse et à 2 atomes d'eau. En admettant cette composition on a :

	Trouvé.	Calculé.
Eau........	7,65	7,63
Potasse.....	19,95	20,03
Acide	72,40	72,34
	100,00	100,00

Paratartrovinate d'argent. — Il jouit de toutes les propriétés du tartrovinate d'argent et s'obtient comme lui.

2 gr. chauffés ont laissé 0,754 d'argent métallique représentant 0,810 d'oxide d'argent, ce qui fait 40,5 d'oxide d'argent pour cent de sel.

Le poids atomique de l'acide paratartrovinique est d'après cela 2131,6, au lieu de 2129,57, déduit de la formule du paratartrovinate de baryte.

2 gr. de ce sel équivalant à 1g,190 d'acide, ont donné 1,861 d'acide carbonique, et 0,570 d'eau. D'où :

	Trouvé.	Calculé.	
C......	43,23	43,07	C^{12}
H.....	5,31	5,27	H^{18}
O.....	51,46	51,66	O^{11}
	100,00	100,00	

Le paratartrovinate d'argent a donc la même composition que le tartrovinate.

Deuxième Partie.

Action des acides tartrique et paratartrique sur l'esprit de bois.

Dans leur beau travail sur l'esprit de bois, MM. Dumas et Péligot ont démontré l'analogie qui existe entre ce liquide et l'alcool, et ils ont vu qu'on obtient en général plus aisément les composés que le méthylène forme avec les divers corps, que leurs analogues avec l'alcool. Cette analogie me conduisit à répéter avec l'esprit de bois les expériences que j'avais faites avec l'alcool.

Tout ce que j'ai rapporté précédemment sur la manière dont les acides tartrique et paratartrique se comportent à l'égard de l'alcool, peut être appliqué à l'esprit de bois, soit anhydre, soit étendu d'eau. Seulement je ferai remarquer que ces deux acides étant plus solubles dans ce liquide que dans l'alcool, ils éthérifient plus promptement l'esprit de bois que l'alcool.

Acide tartrométhylique.

On peut le préparer par le procédé indiqué pour l'acide tartrovinique; mais il est plus simple, après avoir dissous à l'aide de l'ébullition 1 partie d'acide tartrique très pur dans son poids d'esprit de bois anhydre ou hydraté, de rapprocher la liqueur en consistance sirupeuse à une température inférieure à 100°. Lorsqu'on s'aperçoit que la distillation est lente, on essaie si le sirop ne contient plus d'acide tartrique; dans le cas où il en con-

tiane, des précipités qui se dissolvent dans un léger excès d'acide; le dernier se dissout aussi dans l'eau.

Avec la potasse, il forme un précipité lorsque la liqueur est un peu acide. Ce précipité n'est pas grenu, cristallin comme avec l'acide tartrique, il est laiteux, insoluble dans un excès d'acide, mais soluble dans une très grande quantité d'eau. Vu au microscope, il n'a pas paru cristallisé.

Avec la soude, précipité abondant dès que la liqueur est acide; il est grenu mais non cristallisé, insoluble dans un excès d'acide et soluble dans beaucoup d'eau.

L'acide tartrométhylique ne précipite pas les sulfates de potasse et de soude.

Versé dans les acétates de plomb, il y détermine un précipité d'abord floconneux, puis pulvérulent lorsqu'il y a un excès d'acide. Dans ce dernier cas on a des prismes aplatis, partant d'un centre commun et disposés en étoile.

Avec le nitrate d'argent concentré, précipité floconneux, insoluble dans un excès d'acide et un peu soluble dans l'eau.

$0^g,5$ ont donné 0,668 d'acide carbonique et 0,220 d'eau.

Il en résulte :

	Trouvé.	Calculé.	
C......	36,94	37,03	C^{10}
H......	4,88	4,83	H^{16}
O......	58,18	58,14	O^{12}
	100,00	100,00	

La formule $C^{10}\,H^{16}\,O^{12}$ se décompose en $C^8\,H^8\,O^{10}$,

$C^? H^6 O + H^2 O$, qui représente 2 atomes d'acide tartrique, 1 atome de monohydrate de méthylène, et 1 atome d'eau.

Tartrométhylate de potasse.

On l'obtient comme le tartrovinate de potasse.

Il est blanc, inodore, il cristallise en prismes droits rectangulaires.

L'eau en dissout beaucoup plus à chaud qu'à froid.

Il est insoluble dans l'esprit de bois anhydre et dans l'alcool à 95°.

Exposé à l'action de la chaleur, il se ramollit vers 150° et devient jaunâtre ; à 170° il dégage des vapeurs blanches ; à 200° la décomposition est en pleine activité, on recueille de l'hydrogène carboné, de l'acide carbonique, et une liqueur qui contient de l'acétate de méthylène, de l'esprit de bois, de l'acide acétique, de l'eau et une matière sirupeuse.

Bouilli long-temps avec de l'eau, il se transforme en esprit de bois et en bitartrate de potasse.

2 gr. ont perdu dans le vide sec 0g,084 qui correspondent à 4,20 d'eau pour cent de sel.

2 gr. ont laissé 0,820 de sulfate de potasse, ou 22,17 p. de potasse pour cent de sel.

Le poids atomique de l'acide tartrométhylique est 1959,2.

1 gr. de ce sel a fourni 1,039 d'acide carbonique et 0,355 d'eau. D'où :

	Calculé.	Trouvé.	
C........	28,72	28,79	C^{10}
H........	3,93	3,76	H^{16}
Potasse...	22,17	22,23	KO
O........	45,18	45,22	O^{12}
	100,00	100,00	

On en déduit pour la formule rationnelle de ce sel

$$C^8 H^8 O^{10}, C^2 H^6 O, KO + H^2 O.$$

Si l'on calcule d'après cette formule combien 100 p. de sel contiennent d'eau de cristallisation, on trouve 4,23 au lieu de 4,20 donnés par l'expérience.

Le poids atomique de l'acide tartrométhylique déduit de cette formule, est 1951,73 qui diffère peu de 1959,2 cité plus haut.

En jetant les yeux sur la composition du tartrovinate de potasse, on voit qu'il correspond au tartrométhylate de même alcali.

Tartrométhylate de baryte.

Ce sel a été analysé par MM. Dumas et Péligot, qui l'ont trouvé formé d'un atome d'acide tartrométhylique, d'un atome de baryte et d'un atome d'eau.

Ces chimistes l'ont obtenu en mélangeant une solution de baryte dans l'esprit de bois avec de l'acide tartrique dissous dans le même liquide, et en lavant le précipité avec de l'esprit de bois anhydre. Ils ont observé que si on le lave avec de l'eau lorsqu'il est à l'état gélatineux,

il devient grenu, change d'aspect et se convertit en simple tartrate de baryte.

Le sel que j'ai étudié a été préparé comme le tartrovinate de baryte, seulement comme il cristallise avec difficulté, j'ai abandonné sa solution aqueuse à l'air libre. Si l'on veut hâter la vaporisation de l'eau par une douce chaleur, on n'a le plus souvent qu'une masse sirupeuse sans cristaux.

Le tartrométhylate de baryte est blanc, sa saveur est amère, il cristallise en prismes droits miroitans dont quelques uns sont terminés par des biseaux.

Il est insoluble dans l'esprit de bois anhydre et dans l'alcool à 95°.

Il est plus soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide.

Il se décompose plus facilement dans ce liquide bouillant que ne le fait le tartrométhylate de potasse.

Exposé entre 150 et 160°, il fournit un liquide sirupeux d'une odeur alliacée, contenant de l'eau, de l'esprit de bois, de l'acétate de méthylène et une substance cristallisée qu'on obtient par l'évaporation. Cette substance, soluble dans l'eau froide, n'a pas présenté les caractères de l'oxalate de méthylène.

Acide paratartrométhylique.

On le prépare comme l'acide tartrovinique, ou mieux par le second procédé indiqué pour la préparation de l'acide tartrométhylique.

Cet acide est blanc, inodore, sa saveur est la même

que celle de l'acide tartrométhylique avec lequel il a beaucoup de rapports.

Il cristallise en prismes droits, rectangulaires, tronqués sur les arètes longitudinales et passant à des prismes rhomboïdaux.

L'eau, l'alcool, l'éther, agissent sur lui comme sur l'acide tartrométhylique.

L'eau bouillante le décompose en esprit de bois et en acide paratartrique qui cristallise. Il résiste plus à cette décomposition que les acides tartrovinique et paratartrovinique.

Sa solution aqueuse évaporée spontanément ne s'altère pas.

Il brûle avec une flamme semblable à celle de l'esprit de bois.

Exposé à l'action de la chaleur, il donne les mêmes produits que l'acide tartrométhylique. Il se comporte comme celui-ci avec le fer, le zinc et l'étain.

Il nous présente avec divers réactifs les résultats suivans :

Avec l'eau de baryte, précipité soluble dans un excès d'acide ou dans l'eau.

Avec l'eau de strontiane, précipité insoluble dans un excès d'acide, mais soluble dans un excès d'eau.

Avec l'eau de chaux, précipité composé de prismes aciculaires groupés autour d'un centre commun. Ce précipité est insoluble dans un excès d'acide. Avec la soude ou son carbonate pas de précipité dans aucun cas.

Ces trois derniers caractères servent à le distinguer de l'acide tartrométhylique.

Avec la potasse, si la liqueur est acide, précipité soluble dans un excès d'eau.

Il précipite l'acétate et le sous-acétate de plomb en flocons amorphes insolubles dans un excès d'acide.

Il ne précipite pas une dissolution saturée de sulfate de potasse même après seize heures.

Il donne avec le nitrate d'argent concentré des flocons blancs insolubles dans un excès d'acide.

0g,7 d'acide paratartrométhylique ont fourni 0,888 d'acide carbonique, et 0,342 d'eau. D'où :

	Trouvé.	Calculé.	
C......	35,08	35,11	C^{10}
H......	5,41	5,16	H^{18}
O......	59,51	59,73	O^{13}
	100,00	100,00	

La formule $C^{10}\ H^{18}\ O^{13}$ peut s'écrire $C^8\ H^8\ O^{10}$, $C^2\ H^6\ O + H^4\ O^2$.

Ainsi l'acide paratartrométhylique a une composition tout-à-fait semblable à celle de l'acide paratartrovinique.

Paratartrométhylate de potasse.

On le prépare comme le tartrovinate de potasse.

Il est blanc, inodore, il cristallise en prismes droits très nets.

L'eau chaude en dissout plus que l'eau froide.

Il est insoluble dans l'esprit de bois anhydre et dans l'alcool à 95°.

Soumis à l'action de la chaleur, il se ramollit à 100°,

à 150° il éprouve un commencement de décomposition, à 170° la décomposition est plus marquée, à 200° il se dégage les mêmes produits qu'avec le tartrométhylate de potasse.

Tenu long-temps en ébullition dans l'eau, il se transforme en esprit de bois et en biparatartrate de potasse.

2 gr. ont perdu dans le vide sec 0,085 ou 4,25 d'eau pour cent de sel.

2 gr. ont laissé 0,823 de sulfate de potasse correspondant à 22,25 de potasse pour cent de sel.

Le poids atomique de l'acide paratartrométhylique est donc 1948,71.

1 gr. de ce sel a fourni 1,029 d'acide carbonique et 0,351 d'eau.

Il s'ensuit :

	Trouvé.	Calculé.	
C........	28,37	28,79	C^{10}
H........	3,89	3,76	H^{16}
Potasse ...	22,25	22,23	*K O*
O........	45,49	45,22	O^{12}
	100,00	100,00	

La formule rationnelle de ce sel est $C^8 H^8 O^{10}$, $C^2 H^6 O$, $KO + H^2O$.

D'où on voit que le tartrométhylate et le paratartrométhylate de potasse ont la même composition.

En calculant d'après cette formule combien 100 p. de sel renferment d'eau de cristallisation, on a 4,23 au lieu de 4,25 que donne l'expérience.

Le poids atomique de l'acide paratartrométhylique

déduit de la formule, est 1951,73 qui diffère à peine de 1948,71 trouvé.

Paratartrométhylate de baryte.

Le mode de préparation est le même que celui du tartrométhylate de baryte.

Il est blanc, il a la même saveur que le tartrométhylate; il cristallise en prismes à bases parallélogrammiques; l'angle de deux pans adjacens est égal à 119°; l'inclinaison de la base sur l'un des pans est de 87°, tandis que sur l'autre elle est de 113°.

Ce sel contient 4 atomes d'eau de cristallisation; exposé à l'air il en perd trois, il devient opaque et prend un aspect satiné.

Ce sel non effleuri, se ramollit à 60°, à 100° il laisse dégager des vapeurs qui viennent se condenser en belles lames cristallines; vues au microscope, elles paraissent être des prismes à base rectangulaire.

Il fond à 105°, à 120 il entre en ébullition, à 130° la liqueur est transparente, à 175° il jaunit, à 205° la décomposition est très marquée.

Le liquide du récipient renferme de l'eau, de l'acétate de méthylène, de l'esprit de bois et une substance cristalline qu'on obtient par une évaporation lente. Cette substance m'a semblé la même que celle qui s'est condensée à 100°.

Si l'on se sert de paratartrométhylate de baryte effleuri, ce n'est qu'à 130° que la matière commence à cristalliser sur la voûte de la cornue; il faut élever la

température jusqu'à 140° pour avoir d'abondantes vapeurs.

La matière cristallisée n'est pas de l'oxalate de méthylène ainsi que j'étais porté à le croire, c'est peut-être du tartrate de méthylène?

Ce produit sera ultérieurement examiné.

Le paratartrométhylate de baryte est plus soluble à chaud qu'à froid dans l'eau.

Il est insoluble dans l'esprit de bois anhydre et dans l'alcool à 95°.

2 gr. de ce sel effleuri à l'air ont perdu dans le vide sec 0,076 ou 3,80 d'eau pour cent de sel.

2 gr. ont produit 0,959 de sulfate de baryte ou 31,47 de baryte po cent de sel.

Le poids atomique de l'acide paratartrométhylique est d'après ces résultats 1968,24.

1 gr. de sel effleuri a donné 0,886 d'acide carbonique et 0,305 d'eau.

On a donc :

	Trouvé.	Calculé.	
C........	24,50	25,30	C^{10}
H........	3,38	3,29	H^{16}
Baryte....	31,47	31,67	$Ba\,O$
O........	40,65	39,74	O^{12}
	100,00	100,00	

La formule rationnelle de ce sel est $C^8 H^8 O^{10}, C^2 H^6 O, Ba\,O + H^2 O$.

En calculant d'après cette formule combien 100 p. de sel contiennent d'eau de cristallisation, on a 3,72 au lieu de 3,80 donnés par l'expérience.

Le paratartrométhylate de baryte a la même composition que le tartrométhylate.

Observation. — On admet généralement aujourd'hui qu'en analysant un sel alcalin à acide organique, il se forme un carbonate basique, ce qui entraîne une erreur dans la détermination du carbone. J'ai constaté pour les sels alcalins que j'ai soumis à l'analyse, qu'en employant une quantité d'oxide de cuivre s'élevant à cent quatre-vingts fois le poids de la matière organique, il ne restait jamais de carbonate dans le tube à combustion.

J'ignore ce qui arriverait avec d'autres sels alcalins à acides différens.

J'ai cru devoir consigner cette observation, d'abord pour prévenir les objections qu'on aurait pu faire contre l'exactitude de la détermination du carbone dans les sels alcalins que j'ai analysés, et ensuite pour montrer qu'il existe des sels à acides organiques qui conduisent à des analyses rigoureuses.

Conclusions.

Les acides tartrique et paratartrique convertissent l'alcool en acides tartrovinique et paratartrovinique, et l'esprit de bois en acides tartrométhylique et paratartrométhylique. Ces transformations s'opèrent instantanément à l'aide de la chaleur, elles s'opèrent aussi à la température ordinaire au bout d'un temps qui est d'autant moins long que le thermomètre est plus élevé.

Il n'existe pas une différence aussi grande qu'on le pense généralement, entre le pouvoir éthérifiant des

acides tartrique et paratartrique, et celui de l'acide sulfurique.

L'éthérification de l'alcool ou de l'esprit de bois étant produite par les acides tartrique et paratartrique seuls, sans l'intervention de l'acide sulfurique, je suis porté à croire que tous les acides, même ceux qui sont faibles, pourvu qu'ils soient solubles dans l'alcool ou dans l'esprit de bois, sont susceptibles de produire l'éthérification sans qu'il soit besoin d'employer un acide inorganique énergique.

L'acide tartrovinique cristallisé peut être représenté par deux atomes d'acide tartrique anhydre, un atome d'éther et un atome d'eau, ou bien par un bitartrate d'éther monohydraté.

L'acide paratartrovinique cristallisé ne diffère de l'acide tartrovinique que par un atome d'eau en plus; sa composition et sa capacité de saturation sont les mêmes que celles de cet acide.

Il est à remarquer qu'ici, comme dans l'acide paratartrique, le seul excès d'un atome d'eau ôte à ce produit toute action sensible sur la lumière polarisée.

Les tartrovinates et les paratartrovinates qui contiennent de l'eau de cristallisation la perdent par leur exposition dans le vide sec. Dans ces sels desséchés, les acides sont équivalens chacun à deux atomes d'acide tartrique anhydre et à un atome d'éther. Ils ne diffèrent sous ce point de vue des sulfovinates correspondans, que parce que l'acide sulfurique remplace l'acide tartrique.

Les acides tartrométhylique et paratartrométhylique correspondent parfaitement aux acides tartrovinique et paratartrovinique. Il en est de même des sels que les

premiers acides forment à l'égard des sels qu'on prépare avec les seconds.

Ces résultats confirmeraient, s'il en était besoin, l'analogie qui existe entre l'alcool et l'esprit de bois, analogie qui a été si bien établie par MM. Dumas et Péligot.

Je n'ai pas assez l'habitude du goniomètre pour m'en rapporter aux mesures des angles que j'aurais pu trouver; aussi dois-je à l'obligeance de mon excellent ami, M. Delafosse, toutes celles qui sont consignées dans ce Mémoire.

Quelques Observations sur la Grêle;

Par M. Boisgiraud.

Je n'ai point l'intention, dans cette courte notice, de donner une explication de la formation de la grêle; mais seulement de décrire, avec tout le soin et l'exactitude dont je suis susceptible, les faits qui ont fixé mon attention dans trois chutes de grêle remarquables, dont j'ai été le témoin.

Si des observations exactes sont précieuses pour conduire à l'explication des phénomènes, les erreurs qui se glissent dans ces observations sont d'autant plus pernicieuses, que souvent les moyens de contrôle manquent pour distinguer ces erreurs des vérités auxquelles elles sont jointes. Autant les dernières forment un guide sûr dans la recherche de la cause inconnue, autant les

premières éloignent de la vraie route pour jeter le physicien dans un dédale inextricable. Profondément imbu de ces idées, j'ai fait tous mes efforts pour me conformer aux préceptes qui en découlent.

Peut-être trouvera-t-on minutieux quelques uns des détails dans lesquels je suis entré; mais qu'on veuille bien considérer que lorsqu'on ignore encore la cause d'un phénomène, on ignore aussi quels sont les faits qui sont importans à signaler, et ceux qui ne le sont pas. On peut aisément s'y méprendre, et négliger ce qu'il était le plus important de faire connaître. Pour éviter cet inconvénient j'ai préféré donner quelques détails minutieux plutôt que de négliger l'essentiel.

La première chute de grêle dont je me propose de parler, est celle qui a frappé la ville de Toulouse dans la matinée du 8 juillet 1834.

Les circonstances qui ont précédé la chute ne m'ont présenté rien de bien extraordinaire. La veille au soir le baromètre était à peu près à sa hauteur moyenne, sa marche a été régulièrement ascendante le jour même, et jusqu'à 11 heures du soir il s'était élevé de 4 millimètres environ.

La chaleur était accablante la veille: le jour même elle présentait le même caractère dès le matin. Le maximum de température fut, à l'ombre et à l'exposition du Nord, de 31° centigrades; et le minimum pendant la nuit du 7 au 8, qui précéda la chute, fut de 18° centigrades.

Le 8 à sept heures du matin, le ciel était encore parfaitement serein et le soleil très vif. Le vent était très

faible, et l'on sentait déjà dans les rues de la ville, de temps à autre, des bouffées d'un air très chaud.

Vers 8 heures du matin un nuage obscur s'est montré au Nord-Ouest. Plusieurs personnes m'ont affirmé en avoir vu un semblable au Nord-Est. Au reste on n'a pas été généralement d'accord sur la direction exacte dans laquelle se trouvaient ces nuages, et les différences tiennent principalement à la position des observateurs : plus ou moins éloignés les uns des autres, ils devaient nécessairement voir dans des directions sensiblement différentes un nuage peu éloigné d'eux.

Quoi qu'il en soit, le nuage situé au Nord-Ouest de Toulouse a grossi rapidement, s'est élevé vers le zénith et a pris une teinte blafarde qui fit prédire à un grand nombre de personnes la chute prochaine de la grêle. A huit heures et demie le nuage semblait déjà couvrir tout l'horizon, et cependant, vu de la distance de quatre lieues seulement, il paraissait isolé, peu étendu, et à bords nettement tranchés. Dans ce moment, quelques coups de tonnerre ont éclaté : l'intensité du bruit et la diminution de l'intervalle entre l'éclair et le tonnerre annonçaient l'approche du nuage orageux.

Quelques minutes avant neuf heures un éclair très vif frappa mes yeux et le coup de tonnerre suivit à moins de trois secondes d'intervalle. On serait peut-être tenté d'en conclure avec assurance, d'après la vitesse connue du son, que le nuage était à une distance de mille mètres. Mais il est facile de montrer que si cette conclusion peut être vraie, elle peut aussi être erronée. En effet, *le bruit du tonnerre est produit dans tout le trajet parcouru par la foudre*, et l'observateur, en cal-

culant d'après le procédé ordinaire fondé sur la vitesse du son, regarderait à tort la distance qui le sépare du point le plus rapproché de ce trajet, comme la distance du nuage orageux. Celui qui est, par exemple, tout voisin d'un point frappé par la foudre, ne perçoit aucun intervalle sensible entre l'éclair et le tonnerre, et cependant il peut être éloigné du nuage orageux d'une demi-lieue et au delà. Il résulte de ceci que, si le nuage qui venait de lancer la foudre était peu éloigné, on ne peut cependant indiquer exactement sa distance à l'aide des données précédentes.

Immédiatement après ce coup de tonnerre, de grosses gouttes d'eau, venant de la direction du Nord-Ouest, tombèrent très obliquement sur une façade de rue faisant face au Sud-Ouest. Plusieurs personnes, notamment hors de la ville et dans les étages supérieurs des maisons, entendirent distinctement vers cet instant le bruit précurseur de la grêle. Des tourbillons de vent agitèrent violemment les volets des croisées.

L'horloge venait de sonner neuf heures lorsque de gros grêlons commencèrent à tomber. Ils frappèrent la muraille opposée à celle qu'avaient frappée les premières gouttes d'eau et la frappèrent obliquement; ils venaient d'une direction voisine du Nord, mais un peu inclinée à l'Est. Le nombre des grêlons allait en augmentant, et leur grosseur allait généralement en diminuant. Au bout de quatre à cinq minutes la pluie s'est mêlée à la grêle et a fini par dominer entièrement. A neuf heures dix minutes tout était sensiblement terminé; à peine tombait-il encore quelques gouttes d'eau. Plusieurs coups de tonnerre se sont fait entendre pendant la chute.

« La forme et la structure des grêlons étaient fort remarquables. Tous ceux que j'ai examinés, sans exception, avaient un noyau intérieur. Ces noyaux étaient généralement arrondis ; j'en ai cependant remarqué quelques uns *qui étaient aplatis*. Leur diamètre était le plus ordinairement d'un centimètre : j'en ai trouvé de 15 millimètres.

« Dans la plupart de ces noyaux le centre était occupé par une petite boule blanche opaque, semblable à de la neige. Cette petite boule se réduisait quelquefois à un point blanc : puis se succédaient des couches concentriques alternativement limpides et translucides ou neigeuses. Lorsque ces noyaux étaient divisés en deux et polis par la fusion sur une surface plane, d'une température supérieure à 0°, la section présentait l'aspect de quelques agates polyzonales.

« Il ne m'a pas paru que ces couches fussent formées par additions successives de matière, et qu'il fût possible de les séparer ; bien au contraire tout le grêlon paraissait formé d'un seul jet, et il m'a été impossible, malgré tout le soin que j'ai apporté dans mes tentatives, de réussir à trouver quelques points naturels entre ces diverses couches, et par suite de les séparer. Il est évident pour moi que ces joints n'existaient point et que la formation des couches pourrait n'avoir point été successive.

« En cassant ces noyaux avec les dents (leur dureté n'était pas grande), ils présentaient à l'intérieur *une texture radiée du centre à la surface extérieure.* Cette disposition s'apercevait même assez bien dans les noyaux entiers, sans qu'il fût nécessaire de les briser.

Cette disposition semble détruire aussi l'idée d'accroissement par couches successives.

« Les couches neigeuses du noyau renfermaient souvent des bulles d'air visibles à l'œil nu, plus ou moins volumineuses, quelquefois très petites et en très grand nombre. Quelques parties d'air formaient des lames minces, et alors les grêlons étaient irisés. Quand les bulles d'air étaient considérables en nombre et en grandeur, le grêlon devenait friable.

« Enfin ces noyaux n'étaient pas nettement tranchés dans le grelon : ils se mêlaient sensiblement avec la partie extérieure et transparente dans laquelle on observait aussi, mais plus rarement, des portions neigeuses plus ou moins prononcées, imitant plus ou moins les vésicules de l'écume.

« L'extérieur des grêlons était très anguleux ; plusieurs de leurs pointes aiguës avaient deux centimètres de longueur. J'en ai même remarqué de trois et quatre centimètres. Ces pointes transparentes faisaient complétement corps avec le reste du grêlon. Il n'y avait point de séparation possible sans rupture. Quoique ces pointes fussent aiguës et que leurs faces fussent réunies par des arêtes vives, il ne m'a pas été possible d'y reconnaître de véritables cristaux. La grandeur des angles dièdres variait sur une même arête, et le nombre de faces de ces espèces de pyramides était également très variable. Elles s'émoussaient rapidement par la fusion, et le grêlon paraissait alors mamelonné. Il paraissait même cassé irrégulièrement, lorsque, plus avancé dans sa fusion, il reposait sur la terre ou sur des fragmens de pierre sur lesquels il se moulait.

« Un fait, qui me paraît très remarquable, est la rencontre de petits noyaux neigeux de 3 millimètres de diamètre environ, semblables à la partie centrale du noyau principal, et enchâssés à peu de profondeur dans la partie extérieure et transparente du grêlon. Ils semblaient y avoir pénétré comme un corps chaud s'enfonce dans une masse qu'il fond. Je suis parvenu à retirer plusieurs de ces petites boules blanches qui n'étaient point intimément liées par conséquent avec la partie dans laquelle elles avaient certainement pénétré. J'ai aussi remarqué quelques grêlons à deux et même un plus grand nombre de noyaux : mais il n'y avait point de séparation possible pour former autant de grêlons distincts. »

Au moment où je réunis ces observations je ne puis me défendre de remarquer que l'aplatissement de certains noyaux, la pénétration des petites boules neigeuses, et la réunion intime de plusieurs grêlons en un seul, semblent établir que ces grêlons étaient alors liquides ou tout au moins mous. Je ferai à cet égard un rapprochement qui ne sera peut-être pas sans intérêt. J'ai remarqué quelquefois, et notamment le 7 février 1830, à la suite de l'hiver rigoureux de cette époque, une sorte de verglas bien différent du verglas ordinaire, ou qui se forme par la congélation de gouttelettes de pluie tombant sur un sol au dessous de 0°. Celui dont je veux parler était formé par de *grosses gouttes de pluie* qui s'aplatissaient et gelaient en tombant, *même sur des corps au dessus de* 0°. Les parapluies, par exemple, se couvraient ainsi d'une épaisse couche de glace qui ne permettait plus de les fermer sans les déchirer. Or un

parapluie ne devait pas se trouver au dessous de o° en sortant d'un appartement : eût-il été très froid, son tissu eût été incapable de congeler, par sa basse température, une aussi grande quantité d'eau. — D'ailleurs, les chapeaux, les habits, produisaient le même effet. — Puisque de pareilles gouttes d'eau peuvent se rencontrer dans notre atmosphère, ne pourraient-elles pas contribuer à l'espèce de formation de grêle dont il est ici question. — Ce qui semblerait confirmer cette opinion, c'est la chute des grosses gouttes d'eau des pluies d'orages dans la saison chaude, et surtout la grande analogie que j'ai cru trouver entre la structure intérieure de certains grêlons, et celle des gouttes d'eau aplaties et congelées formant le verglas dont je viens de parler.

Comme je l'ai déjà fait observer, les grêlons, dont je vais continuer la description, avaient peu de dureté. Tous flottaient à la surface de l'eau et étaient par conséquent spécifiquement plus légers qu'elle. — J'ai trouvé dans un très petit nombre de grêlons une matière grise, pulvérulente et tout-à-fait intérieure. J'en ai même rendu témoin un jeune médecin accoutumé à des observations exactes. Cette poussière était bien dans l'intérieur du noyau, et ne pouvait être confondue avec ces bulles d'air qui, sous certaines incidences de lumière, paraissent comme des points noirs.

Quelques personnes ont prétendu avoir aussi remarqué des cheveux et autres matières étrangères : je n'ai rien vu de semblable, et je suis fortement porté à croire qu'on aura été trompé par la disposition des grains de poussière.

Le blanc mat des noyaux dominait à mesure que les grêlons fondaient, en sorte que la terre semblait couverte de neige.

Il me paraît assez difficile de donner rigoureusement la grosseur de grêlons aussi irréguliers que ceux dont il s'agit ici. Ce que je puis dire de plus positif, c'est que, dépouillés de leurs aspérités, les plus volumineux avaient pour limite la grosseur d'un bel œuf de poule. Ils en avaient aussi la forme allongée. Les plus petits étaient sensiblement sphériques et de deux à trois centimètres de diamètre.

Quelques personnes ont affirmé en avoir rencontré de la grosseur du poing et au delà. Cela ne me paraît pas probable.

Leur vitesse n'était pas grande en général, et elle n'était pas la même pour tous. Peu ou point de tuiles ont été cassées. Les premiers grêlons ne ricochaient point en tombant sur des toits élevés : ce qui pouvait tenir à leur peu de dureté, en même temps qu'à leur vitesse peu considérable. Arrivés sur le sol, ils faisaient au contraire de nombreux ricochets, mais je n'en ai point vu se casser sur les pavés. Des grêlons à demi fondus ont été pris mal à propos pour des fragmens provenant de la rupture de grêlons entiers.

Un très grand nombre de vitres ont été brisées ; plusieurs n'ont été que fêlées et étoilées, soit qu'elles eussent été atteintes par les plus petits grêlons, soit qu'elles eussent été frappées très obliquement.

Plusieurs personnes ont été aussi atteintes : les meurtrissures et les déchirures produites par les parties angu-

leuses des grêlons ont en général fait sortir du sang; mais je n'ai point entendu parler de blessures graves.

La direction des grêlons n'a pas été constamment la même dans toute la ville. Elle a été généralement voisine du nord, mais elle a varié de l'est à l'ouest. Je n'ai vu qu'un seul exemple de changement notable de direction: c'est celui que montraient les platanes de l'allée Saint-Étienne. Ils avaient tous été écorcés dans la direction de l'ouest; et ce fait, qui me fut signalé par M. d'Aubuisson, ingénieur en chef des mines, est d'autant plus remarquable que des édifices peu éloignés ont eu leurs vitres cassées sur les façades exposées au nord, sans avoir éprouvé de dégats sur les façades exposées à l'ouest.

La température de l'air libre n'a pas été au dessous de 16° centig. pendant la chute de la grêle. A neuf heures et demie le thermomètre était déjà au dessus de 17°; le soleil commençait à se montrer à travers les nuages qui se dissipaient, et ses rayons étaient très chauds. Les girouettes étaient au nord-est, mais le vent était insensible.

La grêle en fondant condensait beaucoup d'eau de l'atmosphère, en sorte qu'un vase ouvert qui aura servi à recueillir cette grêle, aurait accusé plus d'eau qu'elle n'en aurait fourni, comme cela arrive aussi pour l'eau de pluie notablement plus froide que l'air qu'elle traverse.

A onze heures, les nuages étaient presque dissipés: la chaleur du soleil faisait craindre un nouvel orage pour le soir; mais à midi le ciel s'est couvert pour le

reste de la journée. La soirée était brumeuse et plus fraîche que les soirs précédens.

L'espace ravagé par cette grêle n'a pas été bien étendu. La chute paraît avoir commencé un peu au-delà du village d'Aussonne, situé à trois lieues environ au nord-ouest de Toulouse : à peine la ville a-t-elle été dépassée vers le sud. L'espace embrassé en largeur est assez irrégulier, mais n'a guère dépassé une lieue.

Une femme, qui sonnait la cloche d'Aussonne, a été foudroyée. Deux autres personnes ont été atteintes près de Blagnac ; mais n'ont point péri comme la première. Ce dernier coup a tué un cochon dans son étable et fait quelques autres ravages.

J'ai recueilli une assez grande quantité de grêlons que j'ai lavés, d'abord, dans de l'eau de nos fontaines pour enlever la terre dont ils étaient recouverts, puis successivement et à deux reprises dans de l'eau distillée. Je les ai ainsi réduits à la grosseur d'une noisette. C'est dans l'intérieur de l'un d'eux que j'aperçus la matière pulvérulente dont j'ai déjà parlé. — Après leur liquéfaction, j'ai obtenu environ un litre d'eau qui n'était pas parfaitement limpide. Le lendemain elle avait formé un très léger dépôt grisâtre au fond de la carafe qui la contenait. Cette eau a présenté avec les nombreux réactifs auxquels je l'ai soumise tous les caractères de l'eau pure. Le sous-acétate de plomb seul a donné un précipité blanc qu'un léger excès d'acide faisait disparaître. Ce précipité ne paraît pas dû à l'acide carbonique, qui aurait aussi troublé l'eau de chaux ou de baryte ; je l'ai attribué à une matière organique.

Les deux autres chutes de grêle que j'ai encore à mentionner ont eu lieu toutes les deux le même jour, le 15 septembre 1834, et dans l'arrondissement de Jonzac, département de la Charente-Inférieure.

La matinée avait été belle; le vent soufflait du nord. Vers trois heures du soir le vent devint orageux, quelques nuages se montraient vers le sud. Ces nuages inspiraient peu de craintes en raison de leur apparence et de la direction du vent; mais vers quatre heures, l'un d'eux situé au dessous des autres, prit une teinte plus foncée et il en partit quelques coups de tonnerre, qui furent suivis d'un bourdonnement semblable au bruit du tonnerre éloigné, et parfaitement imité par le bruit d'une cuve de vendange en fermentation, auprès de laquelle je me trouvais. En quelques minutes un vent violent et tourbillonnant, venant du sud, remplaça subitement le vent du nord. Une grosse pluie tomba avec force et fut immédiatement suivie d'une grêle que le vent rendait plus terrible. Elle cassait non seulement les vitres, mais encore les tuiles des toits. Cette grêle n'a duré que quelques minutes, et a été suivie d'une pluie abondante également de peu de durée.

Les grêlons, de forme allongée en général, avaient la grosseur d'une belle noix. Ils ressemblaient d'ailleurs en tout à ceux observés à Toulouse. Le tonnerre a grondé pendant tout le temps de leur chute. Vers quatre heures et demie le vent et la pluie avaient entièrement cessé: le ciel était devenu serein.

A six heures du soir, un nouveau nuage, d'abord peu considérable et se fondant insensiblement avec le ciel,

parut vers le sud. Sa couleur était peu foncée; il s'élevait très lentement vers le zénith, et paraissait en même temps s'agrandir dans tous les sens. Sa couleur devenait plus foncée. Vers six heures et un quart le bruit précurseur de la grêle commença à se faire entendre très distinctement; mais il me semblait reconnaître clairement que le bruit partait de la surface de la terre et non du nuage voisin du zénith. J'ai même pensé pendant quelque temps que ce bruit pouvait être dû à une trombe, tant ce nuage y paraissait étranger. Ce bruit augmentait et changeait un peu de caractère à mesure que le nuage s'approchait. On ne sentait pas le plus léger souffle de vent à la surface de la terre, la lenteur de la marche du nuage prouve que le vent était aussi très faible dans les régions supérieures de l'atmosphère.

Enfin vers six heures quarante minutes, j'entendis tomber la grêle à l'extrémité la plus éloignée d'une vigne d'une assez grande étendue. Plus de cinq minutes s'écoulèrent avant que cette grêle n'atteignît l'autre extrémité près de laquelle je me trouvais. Aucun tourbillon ne précéda l'arrivée de la grêle. Dès que j'entendis le bruit de sa chute, je cessai d'entendre le bruit sourd qui la précédait. Elle tombait perpendiculairement avec une grande vitesse. Les grêlons volaient en éclats en frappant sur les pierres. Le tonnerre et les éclairs se succédaient continuellement, mais avec moins de violence que dans la chute précédente.

La grosseur de ces grêlons, semblables aux précédens, et par suite à ceux observés à Toulouse, était à peu près celle de ces derniers. Cette chute de grêle cessa au

bout de quelques minutes ; pas une seule goutte d'eau ne s'y mêla dans le lieu où je l'observai.

On pouvait sortir sans danger par une extrémité de la maison dans laquelle j'étais réfugié, tandis que la grêle tombait encore sur l'autre extrémité. Je l'entendis continuer sa marche à travers les bois et les vignes du voisinage ; puis le bruit qui avait précédé son arrivée continua à se faire entendre pendant environ une heure. Il était distinct du tonnerre presque continuel qui émanait du nuage.

Il me fut facile d'examiner approximativement la vitesse de ce nuage par le temps qui s'écoulait entre les éclairs et le tonnerre à mesure de l'éloignement, il lui fallut environ trois quarts d'heure pour franchir les sept à huit mille mètres qui me séparaient de Jonzac.

Cette grêle a occupé une étendue de trois quarts de lieue en largeur. Elle avait commencé du côté de Montendre et elle a dépassé Jonzac. Elle doit par conséquent avoir porté ses ravages sur une étendue de quatre à cinq lieues en longueur. Dans ce trajet elle a été alternativement dépourvue et mêlée de pluie. Sur les limites de sa chute dans le sens de sa largeur la pluie a été abondante.

Après la première chute de grêle de cette malheureuse journée, qui a vu détruire des récoltes entières encore sur pied, l'atmosphère paraissait froide, après la seconde chute l'air était plus chaud et on sentait de temps en temps des bouffées d'air d'une chaleur suffocante.

La récolte de vin, celle de maïs, les foins, les fruits des arbres ont été écrasés. La terre était criblée des trous

formés par les grêlons. Plusieurs oiseaux ont été trouvés morts le lendemain.

Le bruit sourd, qui accompagnait ce nuage orageux, a été entendu à près de deux lieues. J'avais d'abord pensé que ce bruit pouvait entièrement être attribué à la chute et non aux mouvemens des grêlons dans le nuage, comme pourraient le faire croire les observations que j'ai rapportées plus haut; mais des personnes situées au dessous du nuage, près de son point de départ, et lorsqu'il n'y avait pas encore eu de chute de grêle, m'ont affirmé avoir déjà entendu cette espèce de bourdonnement. Au reste, j'ai entendu dans la journée du 30 septembre ce même bruit d'un nuage orageux chargé de grêle, et cependant il porta ses ravages à plusieurs lieues du point que j'occupais. — On comparait généralement ce bruit au souffle du vent violent : *entendez-vous souffler l'orage,* disait-on. Il est certain cependant qu'avec un peu d'attention on distinguait assez bien dans ce bruit confus une série de bruits partiels.

Je me suis dispensé d'entrer dans de nouveaux détails sur les grêlons de ces deux dernières chutes de grêle, parce qu'ils ne m'ont fourni aucune particularité digne de remarque qui n'eût été déjà signalée en parlant des grêlons de Toulouse.

Remarques sur le Mémoire de M. Couerbe sur le Sulfure de Carbone et sur l'Acide Xanthique, dans les Annales de Chimie et de Physique, t. LXI, 1836, *p.* 225.

PAR M. WILLIAMS CHRIST ZEISE.

M. Couerbe a décrit, dans le mémoire cité, une analyse du xanthate de potasse et de celui de plomb avec des observations sur l'acide xanthique libre. Pour donner à ce travail son vrai titre, je veux dire celui d'une répétition des expériences connues depuis long-temps chez nous autres Danois et chez les Allemands, je dois réclamer ma priorité à ce sujet.

Déjà, en 1815, j'ai décrit dans un mémoire danois, qui se trouve dans le tome II des *Mémoires physiques et mathématiques de la Société des sciences à Copenhague*, et dont on trouve une traduction allemande dans *Yarbuch der chemie und physik von Schweigger*, tom. XIII, an 1825, p. 160, des recherches analytiques sur l'acide xanthique, qui me conduisaient à le regarder comme un oxacide, pouvant être représenté comme une combinaison du carbure de soufre et de l'alcool. Mais, n'ayant eu alors que des moyens assez médiocres pour une analyse exacte, et présumant par conséquent des erreurs dans cette analyse, relativement au rapport du carbone et de l'hydrogène, je la répétai depuis, et j'en ai communiqué les résultats avec plusieurs observations sur les propriétés des xanthates et de l'acide xanthique

libre, il y a déjà plusieurs années, dans les séances de la Société royale des sciences à Copenhague. Le mémoire sur ces recherches se trouve non seulement en danois dans le VI[e] tom. des écrits de la Société nommée, mais il y en a aussi dans les *Annalen der physik und chemie de Poggendorff*, b. 32, an 1834, p. 305, une annonce des principaux résultats de l'analyse, et dans le tom. 35, an 1835, p. 487 du même journal, on trouve une traduction du mémoire détaillée.

Ce mémoire contient, comme on peut le voir, non seulement les mêmes recherches que celui de M. Couerbe, mais encore d'autres sur le même sujet. En effet, mes analyses, non seulement du xanthate de potasse, mais aussi en partie de celui de soude, de celui de baryte, de celui de plomb et de celui de protoxide de cuivre ont donné, pour le xanthate de potasse, par deux expériences correspondantes, 29,244 de potasse et 70,756 d'acide xanthique ; pour celui de soude, par deux expériences coïncidantes 21,536 de soude et 78,464 d'acide ; pour celui de baryte 40,402 de baryte et 59,598 d'acide ; pour celui de plomb 49, 638 d'oxide de plomb et 50,362 d'acide ; pour celui de protoxide de cuivre (le précipité jaune des sels de deutoxide de cuivre) 38,0 de protoxide de cuivre et 62,0 d'acide ; — et pour l'acide xanthique combiné avec les bases, mes analyses assez nombreuses, faites avec le xanthate de potasse et celui de plomb ont donné : 56,411 de soufre, 31,93 de carbone, 4,508 d'hydrogène, 7,151 d'oxigène ; ce qui prouve incontestablement que le rapport des élémens d'un atome d'acide xanthique combiné est 4 at. de soufre, 6 at. de carbone, 10 at. d'hydrogène et 1 at. d'oxigène, ce qui fait en effet

pour 100 parties de l'acide 56,44 de soufre, 32,169 de carbone, 4,377 d'hydrogène, 7,014 d'oxigène.

Quant à sa constitution chimique ou mode de composition, j'ai fait voir que la plus probable est celle de $C^4 H^{10} O + 2 C S^2$, c'est-à-dire 1 at. d'éther avec 2 at. de sulfure de carbone. Et puisque l'acide détaché, comme je l'ai démontré par nombre d'expériences, se décompose spontanément en sulfure de carbone et en alcool, je l'ai représenté par $(C^4 H^{10} O + 2 C S^2) + H^2 O$, supposant que la base y soit remplacée par un atome d'eau. — J'ai prouvé que le xanthate de potasse dissous dans l'eau est transformé par une ébullition soutenue en alcool et en sulfure de carbone, en hydrogène sulfuré qui se dégagent et en sulfure et carbo-sulfure de potassium qui restent : le xanthate de baryte et quelques autres xanthates se comportent d'une manière analogue.

J'ai en outre décrit, dans le mémoire cité, des expériences assez nombreuses relativement aux propriétés de plusieurs xanthates et aux phénomènes qu'ils donnent sous différentes circonstances ; mais n'osant supposer que les savans chimistes français en général, et M. Couerbe en particulier, ne sauraient lire le mémoire en allemand, et persuadé qu'on trouverait facilement à Paris des exemplaires des Annales de M. Poggendorff, très souvent citées dans les Annales de MM. Gay-Lussac et Arago, il serait inutile de répéter tout cela en français ; cependant je dois faire ici des observations sur quelques différences entre les résultats de M. Couerbe et ceux de mes expériences.

M. Couerbe pense qu'il se forme par la réaction du sulfure de carbone, de l'alcool et d'un alcali avec le

xanthate aussi du sulfure de potassium et de l'hyposulfate de potasse, ce que je n'ai pu jamais observer, quoique j'aie fait très souvent attention à ce sujet dans mes expériences. Mais bien entendu je ne parle pas d'un xanthate de potasse préparé par une évaporation à la chaleur, ni d'un xanthate quelconque gardé pendant plusieurs semaines. Récemment préparé, sans le secours d'une température élevée, et d'une manière à éviter un contact prolongé de la liqueur avec un excès de potasse, et qu'en outre la dissolution n'a pas été trop concentrée, j'y ai toujours en vain cherché du sulfure et de l'hyposulfate. — C'est peut-être en employant du xanthate de potasse moins pur pour la préparation du xanthate de plomb que M. Couerbe a obtenu seulement 2,056 d'hydrogène pour 100, au lieu de, comme moi, 2,2052 pour 100; et c'est probablement par cette raison, et parce qu'il n'a pas comme moi déterminé le rapport de l'oxide et de l'acide de ce sel, qu'il a adopté pour lui la formule $(C^4 H^8 + C^2 S^4) + Pb\,O$ au lieu de, comme moi, selon des expériences plus détaillées, celle de $(C^4 H^{10} O + C^2 S^4) + Pb\,O$, c'est-à-dire un atome d'eau de plus.

Relativement à la détermination du soufre pour cette espèce de combinaison, M. Couerbe aurait sans doute travaillé plus aisément s'il avait fait comme moi en brûlant dans un tube le corps par un mélange de chlorate de potasse, de carbonate de potasse et d'oxide de cuivre.

Par rapport à ce que promet M. Couerbe, dans un mémoire subséquent, je dois faire observer qu'il obtiendra le précipité jaune de cuivre (lequel est comme je l'ai

déjà dit un sulfate de protoxide) en état de pureté en employant pour sa préparation des dissolutions alcooliques de xanthate de potasse et de deuto-chlorure de cuivre. Les liqueurs alcooliques d'où l'on a séparé le précipité donnent dans le cours de plusieurs semaines des cristaux d'une substance particulière. — Enfin il ne sera peut-être pas superflu de remarquer que le produit huileux, par la distillation sèche des xanthates, contient au moins deux corps, dont l'un est, comme je l'ai démontré, le mercaptan et l'autre vraisemblablement analogue à la matière que j'ai décrite dans mon mémoire sur le mercaptan (du moins dans le mémoire complet qui se trouve dans les annales de Poggendorff, f. 31) sous le nom d'éther thialique, mais il renferme encore à ce qu'il paraît de l'huile thialique.

Présence de l'Iode dans différens Minerais et dans des Plantes croissant loin de la mer.

L'iode fut d'abord découvert dans les cendres de varec. Depuis, on le trouva dans les éponges et dans les eaux de quelques sources salées. Ce singulier corps semblait donc devoir être rangé parmi les substances marines, lorsque, au grand étonnement des chimistes, Vauquelin le reconnut en proportions considérables dans un échantillon de minerai d'argent qui lui avait été envoyé du Mexique. Personne ne savait, au surplus, de quelle localité provenait le minerai en question.

Après avoir rappelé ces circonstances, M. Arago a annoncé à l'Académie qu'ayant été mis en rapport avec quelques jeunes officiers du génie que le gouvernement

mexicain vient d'envoyer à Paris pour y continuer leurs études, il lui est venu à l'esprit de les entretenir de la découverte de Vauquelin, mais sans trop espérer, à vrai dire, que des militaires pourraient combler la lacune de la science dont il vient d'être fait mention. Chacun comprendra combien M. Arago a dû être agréablement trompé en recevant de M. le capitaine Yniestra, une note dont voici la traduction à peu près littérale :

« A l'époque où Vauquelin découvrait l'iode dans « un minerai d'argent tiré du Mexique, M. del Rio, « professeur de minéralogie à notre école des mines, « constatait la présence de la même substance dans l'ar- « gent corné de Albarradon. Ce dernier nom est celui « d'un district contigu à celui de Mazapil, dans le dépar- « tement de Zacatécas. Temeroso est le nom de la mon- « tagne de Albarradon où la mine d'argent est située.

« Notre célèbre Bustamante a trouvé aussi l'iode dans « le plomb blanc de la mine de Catorce, située dans le « département de Guanajuato. En 1834, j'ai fait moi- « même, en compagnie de M. Herrera, l'analyse quan- « titative de ce dernier minéral. Je vous en donnerai les « résultats dès que ma malle sera arrivée.

« Je ne sais si vous avez appris qu'au Mexique on a « découvert l'iode dans la sabila et los roméritos. La « säbila est une plante du genre des maguey (*agaves*) « qui croît dans les plaines et sur la croupe des monta- « gnes. Los roméritos sont une sorte de barilla (*barille*) « qui végète sur les jardins flottans des lacs d'eau douce « des environs de la capitale; tout le monde en mange « pendant le carême. »

ERRATUM.

Page 352, dernière ligne : au lieu de $C^7 H^{10} O$, lisez $C^7 H^{10} O^4$.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. *Mai* 1830.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	MIDI. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	3 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	9 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	THERMOMÈTRE. maxim.	minim.	ETAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
1	747,23	+ 5,8		746,30	+ 8,4		746,66	+ 5,1		745,17	+ 3,9		+ 8,4	+ 1,1	Nuageux.	N. fort.
2	747,11	+ 6,3		748,38	+ 7,6		750,39	+ 8,7		752,69	+ 7,1		+ 9,7	+ 3,5	Couvert.	E. S. E.
3	749,18	+ 8,5		748,45	+ 8,2		747,42	+ 9,3		746,51	+ 8,3		+ 9,5	+ 4,0	Pluie.	N. O.
4	747,24	+ 9,4		747,65	+12,2		747,28	+12,3		748,74	+ 6,5		+13,0	+ 6,0	Très-nuageux.	O.
5	751,55	+ 7,9		752,12	+ 9,6		753,13	+ 8,7		754,52	+ 7,0		+11,7	+ 6,2	Couvert.	S. S. O.
6	756,11	+10,1		756,29	+12,4		756,12	+11,0		756,84	+10,5		+14,0	+ 5,2	Nuageux.	S. E.
7	758,63	+12,1		758,35	+13,9		759,87	+15,2		758,65	+11,6		+15,5	+ 8,7	Serein.	N. E. fort.
8	759,75	+10,7		759,03	+14,7		758,08	+16,3		757,80	+13,5		+17,0	+ 5,4	Serein.	N. E. fort.
9	758,09	+ 9,8		756,06	+11,3		757,77	+12,4		758,41	+ 8,9		+12,8	+ 6,0	Très nuageux.	N. N. E. fort.
10	758,28	+ 7,4		757,99	+10,4		757,05	+12,4		759,50	+ 8,5		+12,8	+ 6,0	Très nuageux.	N. E.
11	761,50	+ 9,8		760,96	+12,4		760,42	+14,2		761,04	+11,3		+12,8	+ 3,3	Très vaporeux.	N. E.
12	762,48	+12,9		762,18	+17,0		761,52	+19,5		763,10	+15,8		+20,2	+ 5,0	Serein.	N. O.
13	764,72	+15,2		764,53	+19,5		765,77	+21,2		765,20	+14,8		+21,8	+ 8,0	Serein.	N.
14	767,56	+15,9		767,20	+19,2		766,68	+20,7		767,96	+15,8		+21,6	+ 7,8	Serein.	N.
15	769,23	+13,2		768,65	+16,0		767,60	+17,0		767,64	+14,7		+19,2	+ 9,2	Serein.	N. E.
16	767,51	+13,1		766,85	+16,8		765,92	+18,7		766,45	+14,4		+19,2	+ 6,1	Vaporeux.	N. E. fort.
17	766,79	+19,0		765,17	+21,4		765,03	+22,6		763,87	+19,6		+24,1	+ 9,9	Nuageux.	E. N. E.
18	762,21	+18,6		760,96	+22,8		759,74	+24,9		759,74	+18,8		+25,7	+13,4	Légers nuages.	E. N. E.
19	759,68	+19,4		758,72	+22,8		757,66	+24,4		757,52	+16,7		+25,6	+13,4	Serein.	N. E.
20	756,08	+17,1		755,04	+21,6		753,89	+23,4		753,43	+18,4		+23,3	+10,0	Serein.	E. N. E.
21	753,93	+18,7		753,78	+21,8		753,14	+22,7		753,45	+17,2		+24,0	+12,0	Serein.	E. N. E.
22	752,42	+17,8		751,37	+20,8		749,81	+22,2		749,61	+18,9		+23,0	+11,0	Serein.	E.
23	750,38	+19,4		750,25	+18,5		750,48	+18,8		752,13	+15,4		+20,9	+13,4	Pluie.	S.
24	754,63	+13,3		735,54	+12,8		756,19	+14,1		758,31	+11,8		+14,4	+12,3	Couvert.	N.
25	760,60	+11,2		760,15	+13,5		759,55	+14,4		760,21	+11,2		+14,3	+ 6,3	Nuageux.	N. E.
26	760,66	+10,6		760,45	+14,1		769,09	+15,0		761,41	+11,8		+16,1	+ 6,9	Très-nuageux.	N. N. E.
27	763,11	+11,7		762,61	+14,0		761,87	+14,9		762,22	+12,0		+16,6	+ 6,5	Serein.	E. fort.
28	762,88	+14,5		762,15	+15,5		761,49	+17,0		761,81	+11,9		+17,7	+ 6,8	Très nuageux.	E. N. E.
29	761,60	+11,2		760,74	+16,0		750,64	+17,6		759,60	+15,7		+18,2	+ 7,8	Très-nuageux.	E. N. E.
30	758,89	+14,8		757,52	+18,6		756,32	+20,4		755,98	+16,6		+21,2	+10,3	Serein.	N. N. O
31	758,95	+18,4		753,03	+19,2		752,60	+16,4		752,16	+14,2		+19,6	+10,0	Couvert.	N. N. E.
1	753,31	+ 8,8		753,26	+10,1		753,18	+11,1		753,98	+ 8,6		+12,4	+ 4,0	Moyennes du 1 au 10.	Pluie, en cent.
2	763,78	+15,4		763,13	+18,9		762,42	+20,7		762,59	+16,1		+21,4	+ 8,6	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 2,624
3	757,55	+14,7		757,05	+16,8		756,47	+17,6		756,99	+14,3		+18,8	+ 9,4	Moyennes du 21 au 31.	Terrasse 2,109
	758,19	+13,0		757,79	+15,5		757,33	+16,4		757,83	+10,0		+17,5	+ 7,3	Moyenne du mois + 12,4.	

Action du Plomb sur les Arsénio-Sulfures de Fer, de Cobalt, de Nickel et de Cuivre;

PAR M. P. BERTHIER.

Le mispickel, ou arsénio-sulfure de fer *FAS*, composé de :

Fer..........	0,335
Arsenic	0,465
Soufre	0,200
	1,000

chauffé à la chaleur de 150° dans un creuset brasqué, avec addition d'un peu de borax, perd 0,45 de son poids et se change en une matte cristalline, cassante, d'un gris jaune pâle et très magnétique. Lorsqu'on traite cette matte par l'acide muriatique concentré et bouillant, elle est facilement attaquée; il se dégage beaucoup d'hydrogène sulfuré, et au moment où les dernières portions de soufre se séparent, le résidu, composé de petites écailles métalliques d'un gris noir, se trouve être de l'arséniure de fer F^2A, qui contient :

Fer..........	0,59
Arsenic........	0,41

Mais si l'on continue à faire agir l'acide muriatique à la chaleur de l'ébullition, cet arséniure est attaqué lui-même avec dégagement de gaz hydrogène, et il finit par se transformer en un autre arséniure, deux fois plus ar-

sénié, FA, qui n'est plus attaquable, et qui est composé de :

Fer...........	0,419
Arsenic	0,581

La moitié du fer que contenait l'arséniure F^2A se dissout donc dans l'acide muriatique, sans qu'il se dégage une quantité notable d'arsenic.

Dans l'acte de la fusion, le mispickel perd la moitié du soufre (0,10) et les trois quarts de l'arsenic (0,351) qu'il contient, ce qui équivaut à 0,234 de réalgar $\underline{\ddot{A}}$ et 0,117 d'arsenic. Si l'on ajoutait $\frac{1}{4}$ d'atome de pyrite de fer, comme elle abandonnerait du soufre en se changeant en proto-sulfure, l'arsenic qui se sublimerait serait en totalité à l'état de sulfure. La matte que l'on obtient est composée de :

Fer..........	0,6090	— 4 at.
Arsenic.......	0,2095	— 1
Soufre	0,1815	— 2
	1,0000	

et doit être considérée comme formée de 1 atome de sous-arséniure de fer F^2A (0,515) et de 2 atomes de proto-sulfure FS (0,485).

L'addition du plomb modifie considérablement ce résultat, comme on va le voir :

10 gr. de mispickel pur,
60 gr. de plomb en grenailles très fines.

70

Ayant été chauffés dans un creuset brasqué à 150^{u}, on a eu un culot de plomb pesant 37 gr., surmonté d'une matte qui s'en est séparée très nettement et qui pesait 5 gr.; la perte par volatilisation a donc été de 18 gr.

Le culot de plomb était un peu aigre, à cassure grenue, d'un gris noir. Il contenait :

Arsenic........	$0^{gr},75$
Soufre.........	0 ,12

Mais il ne renfermait pas la plus petite trace de fer. La matte était compacte, grenue ou un peu cristalline, d'un gris cendré jaunâtre, moins foncé que la matte précédente et très magnétique. On l'a trouvée composée de :

Fer........	$3^{gr},35$	— 0,67
Arsenic.....	1 ,25	— 0,25
Soufre......	0 ,40	— 0,08
	5 ,00	— 1,00

En la faisant bouillir long-temps dans de l'acide muriatique concentré, elle laisse la moitié de son poids d'arséniure *F A*, sous forme d'une poudre noire. Cette composition équivaut à 0,216 de proto-sulfure de fer, 0,610 d'arséniure $F^2 A$ et 0,174 de fer en excès. S'il y avait 0,10 de soufre et 0,23 d'arsenic, 1 atome de la matte contiendrait 1 atome de fer et sa composition se représenterait exactement par $\frac{1}{4}$ d'atome de proto-sulfure de fer *F S* (0,267), $\frac{1}{4}$ atome de sous-arséniure de fer $F^2 A$ (0,565) et $\frac{1}{4}$ d'atome de fer *F* (0,167) ou plutôt $\frac{1}{4}$ d'atome d'un sous-arséniure $F^3 A$ (0,733). Mais il est probable que la proportion de soufre qui se volatilise varie et augmente

en raison de la proportion de plomb que l'on ajoute au mispickel.

Les matières volatilisées dans l'expérience se composent d'environ 1^{gr},5 de soufre, 2^{gr},7 d'arsenic et de 13^{gr},8 de plomb, d'où l'on voit que plus du tiers du plomb sublimé se dégage à l'état de galène. Le plomb exerce une action décomposante, tant sur l'arséniure que sur le sulfure de fer; mais le sulfure de plomb étant beaucoup plus volatil que l'arséniure, il reste une proportion beaucoup plus forte d'arsenic que de soufre dans le culot plombeux. Enfin, l'expérience apprend que l'arsénio-sulfure de fer ne se mêle aucunement avec le plomb.

On sait que le cobalt gris est une espèce minérale qui, par sa composition atomique, correspond au mispickel. A l'état de pureté cette espèce contiendrait :

Cobalt	0,354	— 1 at.
Arsenic	0,453	— 1
Soufre	0,193	— 1
	1,000	

Mais elle ne se rencontre jamais à cet état, et à Tunaberg, qui fournit les échantillons les plus beaux, elle est toujours mélangée d'une proportion assez grande de pyrite de fer et d'une petite quantité de cuivre pyriteux. Lorsqu'on chauffe très fortement le minerai de Tunaberg, il perd 0,30 à 0,40 de son poids et il s'en dégage du sulfure d'arsenic, en proportion d'autant plus grande que la température est plus élevée et qu'on la maintient pendant un plus longtemps. Les expériences qui ont été faites montrent que le cobalt gris se transforme d'abord,

et assez facilement (à la chaleur de 150° p.), en arsénio-sulfure $C^2 A S$, qui serait composé de :

Cobalt	0,523
Arsenic	0,334
Soufre	0,143
	1,000

et en perdant 0,322 de réalgar. Mais cet arsénio-sulfure se décompose bientôt lui-même, non pas comme le mispickel en abandonnant de l'arsenic, mais en laissant au contraire dégager du soufre pour finir par se transformer en sous-arséniure $C^2 A$, composé de :

Cobalt	0,611
Arsenic	0,389

Cependant il paraît que cette transformation ne peut s'effectuer complétement qu'à l'aide d'une très forte chaleur long-temps soutenue, car dans tous les essais que l'on a faits avec le minerai de Tunaberg, la moindre proportion de soufre que l'on ait trouvée dans la matière fondue, n'a jamais été au dessous de 0,05 à 0,06.

Le plomb, par l'action qu'il exerce sur le soufre, détermine au contraire très facilement la transformation du cobalt gris en sous-arséniure à peu près pur; la température de 50° p. est même suffisante pour cela; mais à cette température une partie de la matte reste disséminée çà et là dans le plomb, quelque grande que soit la proportion employée de celui-ci. Ce mélange se distingue très bien à la loupe, et il est facile de reconnaître que les portions inférieures du culot en sont moins chargées que

les portions supérieures. Quant à la matte, elle ne retient pas la plus petite trace de plomb; elle est compacte, cassante, à cassure conchoïde très éclatante et d'un blanc d'argent. Il s'en sépare une proportion d'autant plus grande à l'état de pureté que la température à laquelle on soumet l'essai est plus élevée, et a 150° pyr. la séparation est presque complète, comme le prouve l'expérience ci-dessous.

100 gr. de plomb en grenailles fines,
20 gr. de minerai de Tunaberg,

120

ayant été chauffés dans un creuset brasqué à 150°, on a eu un culot pesant 92gr,50, et qui se composait de 79gr,6 de plomb et de 12g,9 de matte, d'où il suit qu'il a dû se volatiliser 7gr,1 de soufre et d'arsenic et 20gr,4 de plomb, ou le cinquième de celui qui a été employé.

Le plomb a été trouvé composé de :

Cobalt........	0gr,574	— 0,0072
Fer...........	0 ,076	— 0,0009
Cuivre........	0 ,079	— 0,0009
Arsenic.......	1 ,733	— 0,0218
Soufre........	0 ,220	— 0,0028
Plomb........	76 ,918	— 0,9664
	79gr,600	— 1,0000

La matte contenait :

Cobalt........	5^{gr},972	— 0,4641
Fer...........	1 ,274	— 0,0993
Cuivre........	0 ,124	— 0,0079
Arsenic........	4 ,438	— 0,3438
Soufre.........	0 ,154	— 0,0124
Quarz..........	0 ,938	— 0,0633
	12^{gr},900	— 0,9908

Le quarz était mêlé en petits grains cristallins dans le minerai et n'avait pas pu en être séparé. Dans la matte, il y a à peu près 2 atomes de cobalt et de fer pour 1 atome d'arsenic et de soufre.

Le minerai préalablement fondu, et retenant encore environ 0,10 de soufre, donne aussi du sous-arséniure à peu près pur, lorsqu'on le chauffe avec du plomb à la chaleur de 50 à 60° pyrométriques.

Le nickel gris *N A S* existe dans la nature; mais ce minéral est trop rare pour qu'on puisse l'employer aux expériences de laboratoire : il est probable qu'il éprouverait par la chaleur seule la même décomposition que le mispickel; car en chauffant ensemble à 150° p., dans un creuset brasqué,

5^{gr},15 de sulfure de nickel..... *N S* — 1 at.
5 ,45 d'arséniure de nickel pur. $N^2 A$ — 1 at.

10 ,6[illegible]

on a ob[illegible] un culot qui pesait 10^{gr},15 au moins; d'où il suit que la perte n'a été que de 0^{gr},45 de 0^{gr},04 au plus. L'arséniure et le sulfure n'avaient donc pas sensiblement réagi l'un sur l'autre, et la matière fondue devait

être, comme avec le mispickel, une combinaison de sulfure et de sous-arséniure.

Mais le plomb agit bien plus profondément sur le nickel gris que sur le mispickel et même que sur le cobalt gris. On a fondu, à 150° p., dans un creuset brasqué,

5 gr.	de sulfure de nickel *N S* contenant . . .	soufre.	1,77	
		nickel.	3,23	6,29
5	de sous-arséniure de nickel $N^3 A$ contenant	nickel.	3,06	
		arsenic.	1,94	
50	de plomb en grenailles fines.			
60				

On a eu un culot pesant 37^{gr},18 et qui se composait de 30^{gr},90 de plomb et de 6^{gr},29 de matte.

Le plomb renfermait :

Nickel.......	1^{gr},370	— 0,0444
Arsenic......	0 ,366	— 0,0120
Soufre	0 ,428	— 0,0136
Plomb	32 ,606	— 0,9255
Charbon mêlé.	0 ,130	— 0,0042
	39^{gr},900	— 1,0000

La matte contenait :

Nickel.......	5^{gr},103	— 0,8100
Arsenic......	0 ,933	— 0,1480
Soufre.......	0 ,128	— 0,0204
Sable mêlé ...	0 ,106	— 0,0160
	6^{gr},270	— 0,[illegible]

On voit par ce résultat qu'il s'est produit un sous-arséniure $N^7 A$, dans lequel il n'est resté qu'une très petite quantité de sulfure *N S*, et que les $\frac{2}{9}$ environ de ce sous-

arséniure ont été retenus dans le plomb par imbibition. Il s'est volatilisé dans l'opération 1^{gr},214 de soufre, 0^{gr},640 d'arsenic et 2^{gr},97 de plomb.

Connaissant l'action désulfurante que le plomb exerce sur l'arsénio-sulfure de nickel, on apprendra sans étonnement que l'arséniure $N^2 A$ et la galène ne se décomposent pas réciproquement : ces deux substances ne peuvent même pas se combiner, et lorsqu'on les chauffe ensemble jusqu'à fusion, la plus grande partie de l'arséniure vient nager à la surface, tandis qu'une petite portion seulement reste disséminée dans la masse de galène.

L'arséniure de nickel $N^2 A$ n'est aucunement altéré par le plomb à la chaleur de 60° pyrométriques, et il se sépare par la fusion, de telle sorte que l'on n'en trouve pas trace dans le plomb et que celui-ci conserve toute sa ductilité.

Les cuivres gris sont des minéraux qui ont en général une grande valeur, parce qu'ils contiennent beaucoup de cuivre et qu'ils sont souvent riches en argent. Pour en extraire ce dernier métal, le plus souvent on les fait fondre avec des matières plombeuses, dans le but d'obtenir, par une suite d'opérations plus ou moins compliquées, du plomb argentifère que l'on puisse coupeller, et des mattes cuivreuses retenant le moins possible d'argent. Il est donc fort intéressant, pour le perfectionnement des théories métallurgiques, de savoir avec précision quelle sorte d'action le plomb exerce sur ces minéraux ; c'est cette considération qui m'a déterminé à entreprendre les expériences que je vais faire connaître, et par suite toutes celles dont il est question dans cet article.

On sait que les cuivres gris sont la plupart des composés de sulfures de cuivre, de fer, de zinc, et d'argent, avec les sulfures d'arsenic et d'antimoine $\underline{\dddot{A}}$, $\underline{\dddot{Sb}}$, dans lesquels ces divers élémens se trouvent en proportions très variables, mais telles cependant qu'elles satisfont toujours à la formule $(F, Z)_4 (\underline{\dddot{A}}, \underline{\dddot{Sb}}) + 2 (\underline{\dot{C}}, \dot{A}g) (\underline{\dddot{A}}, \underline{\dddot{Sb}})$, découverte par M. H. Rose. Dans quelques uns le sulfure d'arsenic domine beaucoup, tandis que dans d'autres au contraire l'élément électro-négatif est le sulfure d'antimoine presque pur. J'ai soumis à l'expérience un minerai antimonial de Pasco au Pérou, la variété arsénicale de Sainte-Marie-aux-Mines (Haut-Rhin), et deux variétés antimoniales qui se trouvent dans les montagnes du midi de la France.

J'ai chauffé dans un creuset brasqué à la chaleur d'un essai de fer, 10 gr. d'un cuivre gris, antimonial et très riche en argent, provenant de la mine de Pasco, au Pérou, et comme le schlich que j'ai employé était mêlé de 0,36 à 0,40 de gangue, j'y ai ajouté 2 gr. de borax. J'ai eu un culot pesant $9^{gr},50$ et qui se composait de trois substances différentes, 1° d'une scorie vitreuse, opaque et d'un vert d'herbe pesant $5^{gr},95$; 2° d'une matte semblable pour l'aspect à du sulfure de cuivre, pesant $1^{gr},85$; 3° et d'un speiss cassant, à cassure lamelleuse éclatante, d'un blanc d'argent et à reflets violacés, et pesant 2 gr. Les 10 gr. de minerai ont donc produit $3^{gr},85$ de substances métalliques, et la perte par volatilisation a dû être d'environ 2 gr.; elle devait se composer de soufre et d'antimoine. Le speiss et la matte ont été essayés séparément pour argent.

Le speiss en a donné...	$0^{gr},67$ — 0,335
La matte	0 ,12 — 0,064

D'après cela, le minerai renfermait 0,079 d'argent. Dans l'acte de la fusion il s'est produit un speiss qui se composait d'argent, de cuivre et d'antimoine à peu près à parties égales, et une matte cuivreuse qui ne retenait que les $\frac{2}{11}$ du total de l'argent.

Lorque l'on chauffe le cuivre gris de Sainte-Marie à la chaleur blanche, il perd au moins le quart de son poids; il s'en dégage de l'arsenic, et la masse fondue, qui diffère peu pour l'aspect du minéral lui-même, n'en retient que 0,03 ou 0,04; mais si on le soumet à la chaleur des essais de fer, il abandonne la presque totalité du sulfure d'arsenic qu'il contenait, et il donne naissance à deux composés nouveaux qui ne sont pas séparés nettement l'un de l'autre, mais dont on peut recueillir des fragmens assez purs pour qu'il y ait possibilité de déterminer la composition exacte de chacun d'eux. Le premier, qui occupe la partie inférieure du culot, est cristallin, d'un beau blanc d'argent et très éclatant; c'est un véritable speiss cuivreux; son poids ne s'élève pas à plus de 0,08 à 0,09 du poids du cuivre gris employé. Le second est une matte d'un gris presque noir, sans éclat, à cassure grenue, présentant à peine quelques indices de cristallisation : on y voit des particules de speiss disséminées çà et là.

Le speiss a été trouvé composé de :

Cuivre..........	0,303
Fer............	0,021
Zinc...........	0,009
Argent.........	0,022
Antimoine......	0,582
Arsenic	0,019
Soufre	0,036
	0,992

C'est de l'antimoniure de cuivre $C\,Sb$, mêlé du huitième de son poids de sulfures de fer, de zinc, d'argent et d'arsenic. Il retient du cinquième au sixième de l'argent contenu dans le minerai brut.

La matte se composait de :

Cuivre..........	0,508
Fer............	0,058
Zinc...........	0,130
Argent.........	0,015
Antimoine......	0,026
Arsenic	0,010
Soufre	0,249
	0,996

composition qui est exprimée par la formule $7\underline{\dot{C}} + 4\dot{Z} + 2\dot{F}$, indépendamment d'une petite quantité d'antimoine et d'arsenic.

Ainsi, lorsque l'on chauffe le minerai de Sainte-Marie à une température suffisamment élevée, il arrive que vers la fin de l'opération l'antimoine prend le rôle d'élément électro-négatif en décomposant le sulfure

de cuivre et en donnant naissance à de l'antimoniure de cuivre ; il y a lieu de penser qu'avec d'autres minerais analogues le résultat serait le même, et qu'il se formerait une quantité d'antimoniure qui correspondrait à la quantité d'antimoine contenu dans le minerai. Si l'on traitait de cette manière le cuivre gris de Sainte-Marie ; si par exemple on le fondait dans un haut fourneau à fer, les neuf dixièmes du cuivre au moins resteraient dans la matte, qui ne contiendrait d'ailleurs que fort peu d'antimoine, et la presque totalité de ce dernier métal passerait dans le speiss, en n'entraînant que le dixième tout au plus du cuivre contenu dans le minerai. Comme il est presque impossible de purifier complétement du cuivre qui contient de l'antimoine, on conçoit quel pourrait être l'avantage de ce procédé, qui restreindrait la difficulté de purification au dixième du cuivre total. Mais l'intervention du plomb donne, ainsi qu'on va le voir, un moyen beaucoup plus simple encore d'opérer la séparation de l'antimoine du cuivre gris, en ne sacrifiant qu'une petite partie du cuivre.

Une expérience que j'ai déjà rapportée dans un mémoire que j'ai publié sur le traitement du cuivre gris de Sainte-Marie à Poullaouen, mais que je suis obligé de citer encore ici, m'a donné les résultats suivans :

10 gr. de minerai de Sainte-Marie imparfaitement lavé,
25 de plomb granulé,

35

ont été chauffés à la chaleur blanche dans un creuset nu, mais couvert. On a eu un culot de plomb aigre, et par

dessus une matte recouverte d'une couche mince de scorie vitreuse brune. Le plomb pesait 17^{gr},5 et la matte un peu bulleuse, 11^{gr},5.

Le plomb était aigre, à cassure grenue et d'un gris noir. Il contenait :

Cuivre	0^{gr},48	— 0,0274
Antimoine ...	0 ,25	— 0,0173
Arsenic......	0 ,55	— 0,0313
Soufre.......	0 ,10	— 0,0060
Plomb	16 ,12	— 0,9180
	17^{gr},50	— 1,0000

La matte était lamelleuse et semblable à de la galène. Elle était composée de :

Cuivre	2^{gr},20	— 0,191
Plomb.............	6 ,70	— 0,583
Soufre.............	1 ,60	— 0,139
Scorie adhérente	1 ,00	— 0,087
	11^{gr},50	— 1,000

Elle retenait à peu près le tiers de l'argent contenu dans le minerai, mais elle ne renfermait pas la plus petite trace d'antimoine ni d'arsenic. Le fer et le zinc avaient été introduits pendant l'expérience dans les scories, ainsi qu'une petite quantité de cuivre, et par l'effet de l'oxidation opérée par l'air.

Dans cette expérience le plomb a décomposé complétement les sulfures d'arsenic et d'antimoine, et le sixième du cuivre tout au plus a passé dans ce métal avec tout

l'antimoine et la portion d'arsenic qui ne s'est pas volatilisée à l'état de sulfure.

Pour rendre plus évident encore l'effet de ce genre de réaction, on a chauffé dans un creuset nu à la chaleur de 50° pyrométriques

20 gr. de minerai de Sainte-Marie déjà fondu à une haute température,
60 gr. de plomb granulé.

80

Les résultats ont été analogues à ceux de l'expérience précédente, et l'on a trouvé dans le plomb :

Cuivre	0,0080
Argent.	0,0040
Antimoine.....	0,0195
Arsenic	0,0072
Soufre	0,0010
Plomb	0,9603
	1,0000

Et dans la matte :

Cuivre.......	0,314	8 at.
Fer..........	0,062	2
Zinc.........	0,004	
Plomb combiné	0,386	3
Soufre	0,189	9
Plomb mêlé...	0,034	
	0,989	

sans antimoine ni arsenic. La composition de cette matte

se représente exactement par la formule 2 $(F, Z) S +$ $3 P S + 4 C S$. Dans cette expérience, le cuivre s'est trouvé presque complétement isolé de l'antimoine, ce qui porte à croire que le cuivre qui reste dans le plomb ne s'y trouve que mélangé mécaniquement et irrégulièrement, probablement à l'état de sulfure.

Il existe dans le département de l'Aveyron, au lieu appelé *Corbières*, un cuivre gris antimonial très riche en argent et qui est remarquable en ce que l'antimoine qu'il contient paraît y être à l'état de sulfure $\underline{\dot{\ddot{S}}b}$. Je l'ai effectivement trouvé composé de :

Cuivre........	0,343
Argent.........	0,008
Zinc..........	0,063
Fer...........	0,017
Antimoine......	0,250
Arsenic	0,015
Soufre..........	0,253
Quartz	0,032
	0,981

Or, si l'on supposait que l'antimoine y fût à l'état de proto-sulfure $\underline{\dot{\ddot{S}}b}$, il y aurait 0,01 de soufre de trop.

10 gr. de ce minerai ayant été chauffés à 60° pyr. avec
30 gr. de plomb granulé,

40	on a eu un culot de plomb pesant	24gr,8
	et une matte pesant...........	12 ,7
		37 ,5

le tout recouvert d'une couche mince de scorie brune ; d'où l'on voit que la volatilisation a été presque nulle. Le plomb était très aigre et ne pouvait pas passer à la coupellation sans addition de plomb pur. Il contenait :

Antimoine......	$2^{gr},20$	— 0,088
Cuivre........	0 ,60	— 0,024

un peu de soufre, que l'on n'a pas dosé, et une trace d'arsenic. Il a donné à l'essai $0^{gr},06$ d'argent ou 0,0025.

La matte ressemblait à de la galène : c'était un sulfure double de plomb et de cuivre dans lequel il restait environ 0,015 de sulfure d'antimoine. Elle a donné à l'essai $0^{gr},025$ d'argent ou 0,002 ; d'où l'on voit qu'elle ne retenait qu'un peu plus du quart de l'argent contenu dans le minerai. En général, dans ces expériences, on a toujours vu que l'argent se partageait entre la matte et le plomb à peu près proportionnellement aux masses.

En traitant en grand le minerai de Corbières comme on vient de l'indiquer, il ne resterait donc dans le plomb, avec l'antimoine, que le quatorzième du cuivre, et encore pourrait-on séparer cette portion de cuivre presque en totalité de l'antimoine ; car en soumettant le plomb à la coupellation, il se formerait d'abord une grande quantité d'abstrich qui entraînerait tout l'antimoine avec un peu de cuivre seulement, et la plus grande partie de ce dernier métal se retrouverait dans le plomb, après que tout l'antimoine aurait été scorifié. Les abstrichs étant fort riches en antimoine, produiraient immédiatement, en les passant au fourneau de réduction, un alliage qui serait très propre à servir pour confectionner des caractères d'imprimerie.

Les bournonites, qui sont des sulfures triples de cuivre, de plomb et d'antimoine, souvent argentifères, se comportent avec le plomb de la même manière que les cuivres gris dont il vient d'être question.

10 gr. de bournonite de Mourgis (dép. de l'Aveyron) et
36 gr. de plomb granulé,

40	ont donné : plomb aigre...	28gr,30
	matte........	8 ,42
		36 ,72

La perte par volatilisation et oxidation n'a donc été que de 3gr,28.

Le plomb était très aigre. Il contenait 0,50 d'antimoine et un peu de soufre, mais pas de cuivre. La matte retenait environ 0,02 de son poids de sulfure d'antimoine.

Enfin, j'ai encore soumis au traitement par le plomb un minerai de cuivre argentifère qui se trouve à Sainte-Marie, dans le département de l'Aude, et qui paraît être un mélange de bournonite et de cuivre gris antimonial.

10 gr. de ce minerai, et
30 de plomb granulé,

40	ont donné : plomb.....	23gr,8
	matte.....	11 ,0
		34 ,8

Le plomb contenait environ 0,06 d'antimoine et 0,01

de cuivre, tout au plus, et il a donné à l'essai $0^{gr},033$ d'argent ou 0,00137.

La matte ne retenait pas plus de un demi-centième d'antimoine, et elle a donné à l'essai $0^{gr},009$ d'argent, ou 0,00081, c'est-à-dire le cinquième de l'argent total $0^{gr},042$.

Dans l'essai de scorification en grand du minerai de cuivre gris du Haut-Rhin, qui a été fait à Poullaouen (*Ann. de Ch.*, t. LX, p. 381), l'action décomposante du plomb sur les sulfures d'antimoine et d'arsenic a joué un grand rôle; mais dans cette opération on a mis en jeu simultanément cette action et l'action oxidante de l'air; or, il est évident qu'il vaudrait mieux faire autrement, afin d'arriver à séparer immédiatement la plus grande proportion possible de cuivre des matières antimoniales et arsénicales, ce qui est le but principal vers lequel on doit tendre. Il me paraît qu'il vaudrait mieux fondre le minerai au four à reverbère ou au fourneau de coupelle, avec addition de trois ou quatre parties de plomb, sous l'influence de la flamme non oxidante, enlever la matte aussitôt qu'elle se serait formée, achever la coupellation du plomb et traiter ensuite séparément, 1° la matte, par grillage ménagé et réduction subséquente, pour en extraire le cuivre à l'état de sulfure et l'argent à l'état de combinaison dans le plomb; et 2° les abstrichs par réduction, etc.

Si l'on avait à traiter un cuivre gris non plombeux, mêlé en petites parties dans sa gangue et qui fût difficile à laver, il serait avantageux de lui faire subir une fonte crue dans un fourneau à manche très élevé, pour le soumettre ensuite à l'action du plomb, comme il vient d'être dit.

De cette manière on en expulserait la plus grande partie du sulfure d'arsenic en même temps qu'on le séparerait de sa gangue, on aurait besoin de moins de plomb pour le traiter ensuite, et en même temps les mattes que l'on obtiendrait seraient beaucoup moins plombeuses que celles qui se seraient formées si l'on eût opéré sur le minerai cru.

Les deux expériences que je vais rapporter prouvent que le sulfure de cuivre n'a qu'une affinité très faible pour le sulfure d'antimoine et surtout pour le sulfure de cuivre.

On a chauffé dans un creuset brasqué, à 150° pyr.,

1 at. de sulfure de cuivre.	$9^{gr},9256$ conten.	cuivre. . .	$7^{gr},91$	2 at.	
		soufre . .	2 ,01		4 at.
1 at. sulfure d'antimoine .	22 ,1640 conten.	soufre . .	6 ,03		
		antimoine	15 ,13	2 at.	
Borax.	2 ,0000				
	34 ,0896				

On a eu un culot métallique pesant $17^{gr},30$, et une scorie vitreuse émaillée pesant $1^{gr},04$. Le culot était homogène, compacte, sans bulles, très cassant, à cassure lamelleuse, et d'un gris bleuâtre. D'après la quantité de soufre qu'on y a trouvé, il devait être composé de :

Cuivre	$7^{gr},91$
Antimoine	7 ,49
Soufre	1 ,90
	$17^{gr},30$

Composition qui se rapproche beaucoup de celle qui résulterait de la combinaison de 2 atomes de cuivre avec

1 atome d'antimoine et 1 atome de soufre. En effet, cette combinaison contiendrait :

Cuivre......	7^{gr},91 —	0,4349	2 at.
Antimoine...	8 ,06 —	0,4535	1
Soufre......	2 ,01 —	0,1116	1
	17^{gr},98	1,0000	

En admettant cette composition, il s'ensuivrait qu'il se serait volatilisé 3 atomes de soufre et seulement 1 atome d'antimoine, et qu'ainsi la moitié du sulfure d'antimoine aurait été décomposée.

On ne peut faire que deux suppositions sur la nature du culot. Ou c'est un mélange de sulfure de cuivre et d'antimoine métallique, ou c'est un composé triple de sulfure de cuivre, de sulfure d'antimoine et d'antimoniure de cuivre. Sa parfaite homogénéité rend la première supposition peu admissible, car on sait qu'en général les mattes sulfureuses se séparent d'une manière assez nette des métaux purs. En admettant la dernière, il est tout naturel de supposer que le cuivre s'est partagé par parties égales entre l'antimoine et le soufre, et alors on a pour la composition du culot :

3 at. de sulfure de cuivre ($C^2 S$).....	0,2733
1 at. de sulfure d'antimoine ($Sb^2 \overset{\vee}{S}{}^3$)..	0,2069
2 at. d'antimoniure de cuivre ($C^3 Sb^2$)	0,5198
	1,0000

Il est probable que si l'on eût ajouté au mélange des sulfures très basiques, tels que les sulfures de fer ou de

zinc, il se serait formé une matte dont l'antimoniure de cuivre se serait séparé.

On a fondu au creuset brasqué comme ci-dessus

1 at. de sulfure de cuivre ($C^2 S$)	9^{gr},9256
1 at. d'orpiment ($A^2 S^3$)	15 ,4358
Borax.....................	2 ,0000
	27^{gr},3614

Il est resté un culot métallique pesant 10^{gr},25, surmonté d'une scorie qui ne pesait que 6^{gr},85. Le culot avait absolument l'aspect du sulfure de cuivre ; mais en le cassant, on a trouvé à sa partie inférieure un petit bouton qui pesait 0^{gr},45 à 0^{gr},50 et qui était tout différent. Il avait la couleur rouge du cuivre à la surface, mais à l'intérieur il était d'un gris blanc assez éclatant ; ce devait être de l'arséniure ou de l'arsénio-sulfure de cuivre. Quant au reste de la matte, qui pesait 9^{gr},80 à 9^{gr},75, c'était du sulfure de cuivre tout pur et dans lequel on n'a pas trouvé la plus petite trace d'arsenic.

On voit par cette expérience, que le sulfure d'arsenic se sépare bien plus facilement encore du sulfure de cuivre que le sulfure d'antimoine, probablement à cause de sa grande volatilité.

Sur un Acide organique d'une Composition nouvelle;

PAR JUSTUS LIEBIG.

(Extrait d'une lettre à M. Pelouze.)

M. Winckler, pharmacien à Iwingerberg, m'a envoyé, il y a quelque temps, un corps cristallisé obtenu en traitant l'huile d'amandes amères par le chlore humide, et un nouvel acide qui se produit par l'évaporation de l'eau distillée d'amandes amères à laquelle on a préalablement ajouté une certaine quantité d'acide hydrochlorique.

Cet acide reste, après l'évaporation sous forme de grumeaux cristallins. Il est mêlé de sel ammoniac dont on peut le séparer très facilement en traitant le résidu par l'éther qui ne dissout que le nouvel acide.

Cet acide est blanc, très soluble dans l'eau, d'une saveur fortement acide; il neutralise parfaitement les bases et forme avec les oxides d'argent et de cuivre des sels cristallins, grenus, peu solubles; il décompose les acétates, les benzoates et les formiates; chauffé à l'état sec, il fond dans son eau de cristallisation et se décompose entièrement à une plus forte chaleur en laissant un résidu considérable de charbon et en dégageant une odeur prononcée de fleurs de pêcher.

La composition de l'acide cristallisé est exprimée par la formule $C^{16} H^{16} O^{6}$; dans les sels de cuivre et d'argent, il est à l'état anhydre et sa formule est $C^{16} H^{14} O^{5}$.

Cette formule et les circonstances sous l'influence desquelles il se produit, prouvent bien évidemment que cet acide est une combinaison de 1 at. d'acide formique et de 1 at. d'hydrure de benzoïle. En retranchant de C^{16} H^{14} O^{5}, les élémens d'un atome d'acide formique C^{2} H^{2} O^{3}, il reste C^{14} H^{12} O^{2}, c'est-à-dire les élémens de l'huile d'amandes amères pure. L'huile d'amandes amères est, comme on sait, un mélange d'acide hydrocyanique et d'hydrure de benzoïle; en la chauffant et l'évaporant avec de l'acide hydrochlorique, l'acide hydrocyanique se décompose, aux dépens des élémens de l'eau, en ammoniaque et en acide formique, et ce dernier au moyen de sa production se combine avec l'hydrure de benzoïle pour former le nouvel acide. Les expériences suivantes mettent cette composition hors de doute.

Quand on chauffe une dissolution du nouvel acide avec du peroxide de manganèse, il est instantanément décomposé; une grande effervescence se manifeste; il se dégage de l'acide carbonique et il distille de l'hydrure de benzoïle (huile d'amandes amères) parfaitement pure. Chauffée avec l'acide nitrique, la dissolution dégage de l'acide nitreux et de l'acide carbonique; il distille en même temps de l'hydrure de benzoïle, et après le refroidissement de la liqueur acide, on obtient une grande quantité de beaux cristaux d'acide benzoïque.

Quand on fait passer un courant de chlore dans la dissolution du même acide mêlée d'un excès de potasse entièrement exempte d'acide carbonique, il se produit du carbonate ou du bi-carbonate de potasse et du benzoate de la même base. Le nom d'*acide formobenzoïlique* convient, je crois, à cet acide.

Je regarde le nom d'acide formobenzoïlique comme un des faits les plus importans pour la chimie organique. Nous connaissons, il est vrai, un grand nombre d'acides formés à la manière de l'acide sulfovinique, d'un corps d'origine organique avec un acide inorganique, mais jusqu'ici on ne connaissait aucune combinaison de deux corps d'origine organique, jouissant des propriétés acides les plus prononcées, et pouvant être produite à volonté. Ce fait incontestable servira de base à de nouvelles recherches, et l'on peut déjà prévoir qu'un grand nombre d'acides organiques, auxquels on assigne une composition immédiate, seront reconnus pour des composés binaires, analogues à l'acide formobenzoïlique. Il est possible que l'acide valérianique, l'acide de l'huile de girofle, l'acide cinnamique, l'acide hippurique et beaucoup d'autres appartiennent à cette série.

M. Lecanu a publié (t. LV, pag. 192) des recherches sur une matière nouvelle qu'il avait obtenue par le traitement du suif de mouton par l'éther; sa composition est telle qu'on peut la considérer comme formée d'un atome d'acide stéarique et d'un atome de glycérine. Son analyse d'une part, d'une autre part la décomposition qu'elle éprouve de la part des alcalis caustiques, coïncide très bien avec cette supposition. La matière cristalline, dont il me reste à parler, rend très vraisemblable l'exactitude de cette vue théorique.

Cette matière se produit en faisant passer du *chlore humide* dans l'hydrate de benzoïle; c'est sans doute le même corps que M. Robiquet avait obtenu, dans les mêmes circonstances, lors de son travail sur l'huile d'amandes amères. Il ressemble beaucoup à l'acide ben-

zoïque, avec lequel son aspect et la forme de ses cristaux pourraient le faire facilement confondre, mais il s'en éloigne entièrement par sa composition. Sa formule est $C^{42} H^{34} O^{7}$. C'est une combinaison de 2 at. d'hydrure de benzoïle avec 1 atome d'acide benzoïque anhydre $C^{14} H^{10} O^{3}$.

Je suis occupé de quelques recherches sur l'amygdaline; il paraît que sa formule est $N^{2} C^{32} H^{44} O^{17}$; cependant je n'en suis pas encore parfaitement certain. D'après cette composition, on pourrait en déduire de l'hydrure de benzoïle, de l'acide prussique, de l'acide carbonique, etc.; mais ces déductions ne sont nullement satisfaisantes. En la dissolvant dans la potasse caustique, il s'en dégage, comme on sait, de l'ammoniaque, et il se produit en outre un acide qui forme avec l'acétate de plomb basique, un sel insoluble. J'attends de l'analyse de ce sel de nouvelles lumières et des considérations mieux fondées.

Giessen, le 19 juillet 1836.

Sur une Source Ferrugineuse de Luxeuil;

PAR M. LONGCHAMP.

L'Académie, dans sa séance du 11 juillet, a entendu la lecture d'une lettre de M. Brongniart, qui annonce l'existence de squelettes d'animaux infusoires dans les tripolis et le fer limoneux des marais qui a été constatée par M.

Ehrenberg. L'examen de la source ferrugineuse de Luxeuil, que j'ai visitée en 1823, fera peut-être connaître l'origine de ces infusoires; et d'ailleurs la source ferrugineuse de Luxeuil présente un fait d'un haut intérêt, que je n'ai observé dans aucune autre eau ferrugineuse, et que je n'ai vu mentionné par aucun des observateurs qui ont examiné des sources de ces sortes d'eaux.

Les sources de Luxeuil sont situées dans un vallon très étroit, qui probablement était autrefois un marais. On sait que l'établissement actuel a été bâti sur l'emplacement d'un étang. Pour le garantir des eaux, on a construit au nord une levée d'environ 300 pieds de long qui ferme ce vallon. Après cette levée se trouve une plateforme, et au dessous l'établissement, qui est ainsi inférieur de huit ou dix pieds au sol de la partie supérieure du vallon.

On compte à Luxeuil dix ou douze sources thermales, dont la plus élevée en température est à 52,50 degrés centigrades, et la moins chaude à 36,50. Toutes ces sources sont renfermées dans l'établissement thermal. En dehors de cet établissement, au nord, est située la source ferrugineuse dont j'ai constaté la température, le 2 août 1823, à 22,25 degrés centigrades, celle de l'atmosphère étant à 28°,00.

Quelle est l'origine de l'eau ferrugineuse? Je pense que cette eau provient de la partie supérieure du vallon, mais cependant la température de 22,25 est beaucoup plus élevée que la température moyenne du lieu, et par cette raison je suis porté à croire qu'elle doit se mêler dans son trajet avec quelque filet d'eau thermale. C'est:

au surplus un point que je discuterai lorsque je publierai l'analyse.

La source ferrugineuse sort d'un robinet qui est élevé à plus de deux pieds au dessus du sol ; elle est reçue dans un petit bassin de cinq ou six pieds cubes. Lorsqu'elle sort du sein de la terre, elle est limpide et ne présente aucune matière en suspension. Ayant fait parfaitement vider et nettoyer le bassin, il s'est rempli en quelques heures, et par conséquent, dès ce moment, l'eau y était toujours courante. Au bout de deux jours, toute l'eau du bassin était gélatineuse, présentant des particules d'un jaune pâle, mêlé d'un peu de rouge, en sorte que l'aspect de la masse avait la teinte dite *couleur de chair*.

C'est déjà un fait curieux de voir une eau sortir parfaitement limpide du sein de la terre et se prendre ainsi à l'air en une masse gélatineuse ; mais il le deviendra bien plus lorsqu'on connaîtra la composition de l'eau, car cette eau ne laisse après son évaporation qu'un résidu du poids de 0,236 grammes par litre évaporé, et la matière qui donne cet aspect gélatineux à la masse n'entre pas dans l'eau pour sept millioniemes.

Je ne veux point présenter ici les procédés d'analyse que j'ai suivis, mais seulement les résultats qu'ils m'ont donnés ; je rapporterai d'abord la composition du dépôt qui se forme dans le bassin, puis celle de l'eau.

Ce dépôt, desséché, est jaune ocreux. Dans cet état il se dissout dans l'acide nitrique étendu d'eau en quelques heures, et laisse indissoutes quelques parties de matière organique en trop petite quantité pour être pondérables. L'acide oxalique dissous dans l'eau opère la dissolution

de ce dépôt très promptement, et laisse également quelques parties de matière organique indissoutes.

Le dépôt, recueilli sur un filtre et seulement desséché à l'air, perd au bain-marie 11,65 pour cent; c'est-à-dire qu'il est composé de :

Matière fixe........	88,35
Eau	11,65

Après avoir été desséché au bain-marie, si on l'expose à la chaleur blanche, il prend la couleur du *rouge anglais*, et perd par cette calcination 17,42 pour cent; c'est-à-dire qu'il est composé de :

Matière fixe........	82,58
Eau	17,42

Donc le dépôt simplement desséché à la température de l'atmosphère se compose de :

Matière fixe........	72,96
Eau	27,04

La matière fixe est composée de :

Oxide de fer........	83,62
Silice	16,38
Matière organique ...	traces.

L'eau de la source évaporée laisse par litre un résidu du poids de 0,236 grammes, seulement desséché à la température du bain-marie. Ce résidu traité par l'eau se dissout en partie. La portion soluble est composée de :

Muriate de soude....	0,0591
Sulfate de soude	0,0125
Matière organique...	0,0038
Sulfate de chaux....	traces.
Perte (1)	0,0069
	0,0823

La portion insoluble se compose de :

Carbonate de chaux....	0,1078 (2)
Silice	0,0301
Oxide ferroso-ferrique...	0,0129 (3)
Matière organique......	0,0029
	0,1537

(1) Cette perte ne provient pas d'une mauvaise manipulation. Dans deux analyses, j'ai déterminé soigneusement l'acide muriatique et l'acide sulfurique, et le poids des sels a été conclu de ces résultats, qui étaient conformes. On conçoit que s'il y avait une certaine portion de potasse dans la base, la perte disparaîtrait ; j'ai donc essayé une dissolution concentrée du sel avec des dissolutions concentrées d'acide tartrique et de sulfate d'alumine, et je n'ai aperçu aucun vestige de crême de tartre ou d'alun. Malheureusement je n'avais pas à ma disposition du muriate de platine.

On conçoit également que s'il y avait un peu d'acide nitrique au nombre des acides saturant la base, la perte s'expliquerait, mais j'avais trop peu de sel pour pouvoir y rechercher l'acide nitrique.

(2) Le résidu de l'évaporation contient du carbonate de chaux, mais je présume que l'eau contient la chaux à l'état caustique, et que la carbonatation est le résultat de l'évaporation à l'air libre. L'eau fer-

(3) L'oxide ferroso-ferrique est un produit de l'oxigénation pendant l'évaporation à l'air libre. Il est probable que l'eau, en sortant du sein de la terre, contient de l'oxide ferreux.

Et en définitive le litre ou kilogramme se compose de :

Eau de dissolution....	999,7640
Muriate de soude......	0,0591
Sulfate de soude......	0,0125
Carbonate de chaux...	0,1078
Silice...............	0,0301
Oxide ferroso-ferrique..	0,0129
Matière organique.....	0,0067
Sulfate de chaux......	traces
Perte................	0,0069
	1000,0000

rugineuse précipite bien, il est vrai, par l'eau de chaux, mais on prend trop souvent ce résultat dans l'analyse des eaux minérales pour un effet produit par l'acide carbonique. Toute eau qui contient de la silice donne avec l'eau de chaux un silicate de chaux que beaucoup de personnes confondent, sur l'apparence, avec le carbonate de chaux. C'est ce qui est arrivé à tous les chimistes qui ont écrit sur les eaux des Pyrénées; mais on peut facilement prouver leur erreur en recueillant le précipité à l'abri du contact de l'air : il se dissout alors dans l'acide nitrique sans dégager le moindre vestige d'acide carbonique, outre qu'il existe toujours suspendu dans l'eau, sans prendre l'aspect grumelé qui est propre au carbonate de chaux qui a exsudé son eau d'hydratation. On devrait naturellement conclure de cette observation que si l'eau ferrugineuse de Luxeuil contient de la chaux, elle devrait présenter du silicate de chaux sans qu'il fût nécessaire d'y ajouter de l'eau de chaux; mais j'observerai qu'il faut que celle-ci soit en excès pour déterminer la formation du précipité. Ce point sera parfaitement éclairci dans mon analyse des eaux des Pyrénées. Du reste, l'eau ferrugineuse de Luxeuil verdit très légèrement le sirop de violettes et en même temps rougit très légèrement le papier de tournesol. J'expliquerai ailleurs ces effets contraires.

Ainsi nous trouvons dans l'eau qui sort du sein de la terre la matière organisante qui doit servir à la création des infusoires qui ont été reconnus dans le fer limoneux, et cette matière n'entre pas pour sept millioniêmes dans l'eau, mais elle forme environ le trente-cinquième des substances solides que contient cette eau.

La matière organisée qui se montre dans le réservoir de l'eau ferrugineuse de Luxeuil n'est pas de la barégine; du moins elle n'en a aucun des caractères physiques, et la partie que nous retrouvons dans les sels solubles n'en a aucun des caractères chimiques; mais il serait possible que celle dont nous avons reconnu l'existence dans le résidu insoluble fût bien réellement de la barégine.

Puisque je viens de parler de cette substance, je dois dire un mot des discussions dont elle a été le sujet dans le sein de l'Académie.

Dans la séance du 26 octobre de l'an passé, M. Dutrochet a lu une note dont les conclusions sont que « le nom de barégine doit être oublié, et que surtout on doit renoncer à considérer cette substance comme partie composante de certaines eaux thermales. »

Dans la séance suivante, M. Bory de Saint-Vincent a demandé également que l'on oubliât le nom de barégine; enfin M. Turpin, dans la séance du 4 janvier de cette année, a bien voulu prendre la défense de la matière attaquée, et il termine ses observations en disant que l'on pouvait, du moins *provisoirement*, expression qu'il souligne, conserver la dénomination que l'on voulait proscrire.

Il y a une ligne bien tranchée entre le but des travaux des chimistes et les observations des naturalistes; les pre-

miers cherchent à déterminer les propriétés de la matière, et les autres à observer et décrire ses formes. Or, quand il serait vrai que la barégine fût une *oscillariée*, un *nostoch*, tout ce que l'on voudra, cela empêcherait-il que le chimiste l'étudiât, qu'il la dénommât s'il lui trouve des caractères qui la distinguent des autres matières? Mais, j'en demande pardon aux naturalistes qui ont bien voulu s'occuper de la barégine, cette substance n'est nullement de leur domaine, et ils s'en seraient convaincus s'ils avaient bien voulu lire le mémoire dans lequel je l'ai fait connaître.

En effet, j'ai fait voir (page 14) que la barégine est infiniment peu soluble dans les acides; mais enfin, en telle petite quantité qu'elle s'y dissolve, les alcalis l'en précipitent avec ses caractères. Elle est également peu soluble dans les alcalis; mais cependant assez pour que les acides l'en précipitent, et qu'elle se prenne en gelée de manière à solidifier tout le liquide (page 13). Ne sont-ce pas là des propriétés de la matière que le chimiste détermine sans le concours du naturaliste? Et pour que celui-ci eût prise sur la barégine, il faudrait admettre qu'une matière ayant des fonctions organiques peut se dissoudre dans les agens chimiques, en être précipitée et recouvrer dans cette précipitation des organes et leurs fonctions.

Ainsi la barégine dont le type a servi à ma description et à mon examen est une substance exclusivement du domaine de la chimie. Mais j'ai été plus loin, et j'ai cru pouvoir conclure que la substance verte azotée qui se présente dans les réservoirs d'un grand nombre de sources thermales, et que j'ai observée à Vichy, à Bourbon-l'Ar-

chambault, à Néris, à Plombières, et dans une foule d'autres localités, était de la barégine altérée.

Ici il n'y a qu'une voix pour les naturalistes : c'est une oscillariée, c'est un nostoch ; enfin c'est un corps organisé. Or, comme les corps organisés ne sont point créés, mais seulement produits par des germes préexistans, la barégine n'a pas pu donner naissance à un nostoch.

Je lisais encore dernièrement avec un grand soin et avec admiration les beaux travaux de Spallanzani sur la génération, et j'ai vu que ce grand observateur a bien prouvé qu'il y a toujours préexistence d'un germe dans une foule d'animaux et de végétaux. Mais de ce qu'une grenouille ne peut créer des grenouilles, de ce qu'un grain de blé ne peut créer un grain de blé, s'en suit-il de là que l'oxigène, l'hydrogène, le carbone et l'azote ne puissent se réunir sous la forme capillaire? et voudrait-on dire qu'il est plus difficile à la nature de faire un tube capillaire avec de l'hydrogène, de l'oxigène, du carbone et de l'azote, qu'un prisme hexaèdre avec du silicium et de l'oxigène; avec du sodium, du soufre et de l'oxigène? Certes, la seule action des forces chimiques ne réunira jamais la matière sous la forme d'un être pourvu d'organes un peu compliqués; mais un tube capillaire n'ayant pour fonction que d'aspirer et d'exhaler un liquide dans lequel il a pris naissance n'est pas un poumon ou un œil. Et si la barégine peut s'organiser en réseaux de manière à englober une masse d'eau considérable, pourquoi ne prendrait-elle pas également bien la forme d'un tube cylindrique lorsque des circonstances quelconques la porteraient à prendre cette forme?

Quoi qu'il en soit, j'ai prouvé dans ce mémoire que

l'eau qui donne naissance au fer limoneux, contient en même temps une matière organisante qui doit être l'origine des infusoires que les observations de M. Ehrenberg y ont fait connaître.

Troisième Mémoire sur l'Electricité voltaïque (1);

PAR M. AUGUSTE DE LA RIVE (2).

Les deux premiers Mémoires (3) ont été consacrés à montrer qu'il faut toujours, pour produire de l'électricité, soit à l'état de *courant*, soit à l'état de *tension*, une action *physique*, *mécanique* ou *chimique*. J'ai cherché à prouver que le contact seul de deux substances hétérogènes ne peut être par lui-même une source d'électricité. Il nous reste maintenant à établir la théorie par laquelle on peut rendre compte du développement d'électricité qui a lieu dans la pile de Volta, développement qu'on attribuait en général au contact.

Mais avant d'aborder ce point, qui doit faire l'objet de cette troisième partie de mon Mémoire, je chercherai

---

(1) Cette troisième partie a été lue à l'Académie des Sciences de Paris le 22 juillet 1834, et à la Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève le 16 avril 1835. Il a été fait depuis ces deux époques quelques légères additions.

(2) Des extraits ou analyses des deux premiers mémoires de M. de La Rive ont déjà été publiés dans ces Annales. (N. du R.)

(3) *Mémoires de Physique et d'Histoire naturelle de Genève*, t. IV, p. 285, et t. VI, p. 149.

à répondre à quelques objections qu'on a présentées contre les conséquences que j'avais tirées des faits exposés dans les deux premières parties. La discussion de ces objections, dont je n'examinerai que les plus importantes, devient un préliminaire indispensable du sujet que j'ai essentiellement en vue de traiter, savoir la théorie de la pile voltaïque.

Exposé des principes qui servent de réponse aux objections présentées contre la théorie purement chimique de l'électricité voltaïque.

Depuis la publication des deux premières parties de mon Mémoire, plusieurs physiciens se sont occupés de recherches relatives à l'électricité voltaïque. Les uns ont combattu, les autres ont admis les conséquences que j'avais cru pouvoir tirer de mes expériences. Parmi les premiers se trouvent M. Pfaff, que j'ai déjà cité comme ayant cherché à démontrer que le contact de deux métaux hétérogènes développe de l'électricité, lors même qu'il a lieu dans des milieux qui n'exercent aucune action chimique, ni sur l'un, ni sur l'autre des deux métaux (1); M. Marianini, qui a eu surtout en vue de prouver que la théorie chimique de la pile est insuffisante et incomplète, et que la distribution de l'électricité dans cet appareil ne peut être convenablement expliquée que par la théorie électro-motrice de Volta (2). Je dois aussi rappeler que M. Becquerel, sans se prononcer

(1) *Annales de Physique et de Chimie*, t. XLI, p. 236.
(2) *Annales de Physique et de Chimie*, t. XLV, p. 113.

aussi fortement que les deux physiciens que j'ai déjà nommés, a cru que la question n'était pas complétement résolue, et a signalé à l'attention des savans quelques faits qui lui ont paru contraires à l'idée que le simple contact n'est en aucun cas, par lui-même, une source d'électricité (1). Enfin dernièrement M. Peltier a communiqué à l'Académie des Sciences de Paris quelques recherches qui lui ont paru démontrer que le zinc en contact avec le cuivre, développe une électricité de tension sensible, lors même qu'il n'éprouve aucune espèce d'action chimique (2). Ce physicien estime qu'il faut, dans l'électricité voltaïque, distinguer la production de l'électricité dynamique ou du courant électrique, qu'il attribue exclusivement à l'action chimique, du développement de l'électricité de tension dont il croit que le contact est seul la source.

Mon attention a été nécessairement attirée fortement par les travaux que je viens de rappeler, et par d'autres encore du même genre. J'ai répété la plupart des expériences faites par les physiciens que j'ai nommés plus haut, et j'ai trouvé qu'elles étaient parfaitement exactes. Mais en les examinant de près, en cherchant à les étudier dans leurs plus petits détails, je me suis assuré qu'elles n'étaient pas contraires aux principes que j'avais exposés, et qu'on ne pouvait pas en tirer d'argumens valides contre la théorie que j'avais présentée.

Je n'essaierai pas de retracer ici toute la série des faits

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XLVI, p. 286, et t. LX, p. 164.

(2) L'INSTITUT, n° 133, 1835.

qui m'ont conduit à ce résultat; je me bornerai à énoncer les principes qui me semblent pouvoir maintenant rendre compte, d'une manière satisfaisante, du développement de l'électricité dans un couple voltaïque, et je chercherai en même temps à répondre aux objections qu'on a mises en avant contre ces principes.

1er principe. *Lorsque deux corps hétérogènes en contact sont placés dans un liquide ou dans un gaz qui exerce une action chimique sur tous les deux, ou seulement sur l'un d'eux, il y a développement d'électricité.*

2e principe. *Lorsque les deux corps en contact n'éprouvent aucune action chimique de la part du gaz ou du liquide dans lequel ils sont placés, il n'y a aucun développement d'électricité, dans le cas du moins où il n'y a non plus aucune action calorifique ou mécanique.*

3e principe. *L'électricité développée par l'action chimique n'a point, dans tous les cas et sous toutes les formes, une intensité proportionnelle à la vivacité de l'action chimique qui la produit; deux circonstances principales peuvent modifier cette intensité, savoir, la recomposition immédiate en plus ou moins grande proportion des deux principes électriques, et la nature particulière de l'action chimique qui développe l'électricité.*

Je ne m'étendrai pas sur le principe que toute action chimique est accompagnée d'un développement d'électricité; ce principe est actuellement généralement admis, et d'ailleurs je l'ai précédemment exposé avec assez de détails pour qu'il soit inutile d'y revenir de nouveau.

Mais ce qu'on ne saurait trop répéter, c'est que la plus faible action chimique suffit pour développer une quantité extrêmement considérable d'électricité, ainsi qu'on peut s'en assurer lorsque l'expérience se fait dans des circonstances qui permettent de recueillir facilement la totalité, ou du moins la plus grande partie de l'électricité développée. On a trop souvent confondu l'électricité développée avec l'électricité perçue, et cette remarque nous amène à dire immédiatement quelques mots de l'une des circonstances que nous avons signalées dans l'énoncé du troisième principe.

Quand une substance, un métal par exemple, est plongée dans un milieu liquide ou gazeux, qui l'attaque, il y a développement d'électricité positive qui passe dans le milieu attaquant, et d'électricité négative qui reste dans le corps attaqué. Ces deux principes, ainsi séparés, tendent à se réunir en vertu de leur attraction mutuelle, et cette réunion immédiate a lieu d'autant plus complétement, que la substance attaquée et le milieu attaquant sont meilleurs conducteurs, et surtout que la transmission de l'électricité de l'un à l'autre est plus facile. Il en résulte donc une limite dans la tension électrique que les deux corps qui agissent l'un sur l'autre peuvent acquérir; limite qui dépend de la nature relative de ces corps. Cette recomposition du fluide électrique naturel, qui accompagne d'une manière presque simultanée sa décomposition, a paru inadmissible à quelques physiciens, et notamment à MM. Pfaff et Marianini; ils ne peuvent comprendre que la cause qui opère la séparation des deux électricités, ne s'oppose pas en même temps à leur neutralisation immédiate. Cependant, ainsi que

nous venons de l'exposer, cette recomposition en plus ou moins grande proportion, est une conséquence toute naturelle de la manière dont a lieu le développement de l'électricité dans les actions chimiques; et d'ailleurs, il est une conséquence forcée du fait que la tension électrique produite par ces actions a une limite qu'on atteint immédiatement. S'il n'y avait pas recomposition des deux électricités, pourquoi ces électricités ne seraient-elles pas sensibles, et que deviendraient-elles pendant toute la durée d'une action chimique, plus ou moins prolongée, qui ne doit pas cesser de les développer? D'ailleurs on a des preuves directes de cette recomposition immédiate dans plusieurs phénomènes, et notamment, ainsi que je l'ai montré, dans la décomposition de l'eau et la production abondante du gaz hydrogène qui a lieu lorsqu'on plonge du zinc ou du fer dans l'acide sulfurique étendu.

Il est un moyen bien simple de montrer que c'est à cette recomposition qu'on doit attribuer le peu d'intensité de la tension électrique dans des cas où cependant l'action chimique est très vive. S'agit-il d'un liquide? Au lieu de le faire agir à froid sur un métal, cas dans lequel on n'obtient qu'une tension très faible, versez-en quelques gouttes sur le métal fortement chauffé; les gouttes attaquent la surface, mais elles s'évaporent immédiatement, emportant avec elles l'électricité positive dont elles se sont chargées et qui, si le liquide ne s'était pas évaporé et était resté en contact avec le métal, auraient neutralisé l'électricité négative de ce métal; tandis que, au contraire, celle-ci ainsi libérée se trouve en assez grande proportion pour que sa présence puisse

être accusée sans condensateur et pour pouvoir même produire des étincelles.

S'agit-il d'un gaz? Quoiqu'ici la recomposition des deux principes électriques soit bien moins facile, à cause de la conductibilité imparfaite de cette classe de corps, néanmoins il y a toujours une recomposition partielle à la surface de contact. Pour l'éviter, ou tout au moins pour l'atténuer, au lieu de faire agir le gaz en le laissant en contact avec le corps dont il attaque la surface, il n'y a qu'à le mettre en mouvement, en le faisant passer, par exemple, dans l'intérieur d'un tube métallique isolé sur lequel il puisse exercer une action chimique. Celui-ci se charge alors d'une forte dose d'électricité négative, et le gaz lui-même abandonne à un tube de platine, à travers lequel on le fait passer ensuite, l'électricité positive qu'il a emportée. Des essais en assez grand nombre, faits avec différens métaux et avec différens gaz, m'ont tous donné des résultats analogues; mais je me suis assuré que, lors même que le gaz est en mouvement, il faut éviter, pour obtenir des signes électriques bien prononcés, que l'action chimique soit trop vive, car alors la recomposition immédiate ferait disparaître une grande partie des électricités libres. L'expérience m'a toujours bien réussi en faisant circuler un mélange de chlore et d'air atmosphérique à travers un tube de cuivre dont les parois étaient très minces. Il faut avoir soin de dessécher le gaz et de lui enlever, en le faisant passer à travers un tube de platine en communication avec le sol, l'électricité positive qu'il emporte toujours en s'échappant de la source qui le produit.

On peut s'assurer facilement que ce n'est pas au frot-

tement du gaz contre les parois du tube qu'est due l'électricité développée; car on n'obtient aucun signe électrique en se servant d'un gaz qui, tel que l'hydrogène, l'acide carbonique, etc., n'exerce aucune action chimique sur la surface du tube métallique.

Indépendamment de la circonstance sur laquelle je viens d'insister, j'en ai indiqué plus haut une autre à laquelle il faut avoir égard dans le développement de l'électricité par les actions chimiques; c'est la nature particulière de ces actions. Toute combinaison et toute décomposition est accompagnée d'un dégagement d'électricité, mais l'intensité de l'électricité dégagée ne dépend pas seulement de la rapidité avec laquelle la combinaison ou la décomposition s'opèrent, ou en d'autres termes, de la vivacité de l'action chimique; mais aussi de la nature relative des élémens qui forment la combinaison, ou qui sont séparés dans l'acte de la décomposition. Ainsi, par exemple, un atome de zinc dégage une électricité plus intense en se combinant avec un atome d'oxigène, qu'en se combinant avec un atome de chlore; un atome d'oxigène dégage aussi une électricité plus intense en se combinant avec un atome de zinc qu'en se combinant avec un atome de cuivre. On conçoit dès lors que telle action chimique, en apparence moins vive qu'une autre, puisse cependant donner lieu à un développement d'électricité plus intense. Je ne m'étendrai pas ici sur ce point particulier, que je développerai plus tard, et sur lequel j'ai déjà publié quelques détails dans une lettre adressée à M. Arago, et insérée dans le numéro de janvier 1836 des *Annales de Chimie et de Physique*. Je me bornerai à remarquer que de nouvelles recherches

faites depuis l'époque à laquelle j'ai écrit à M. Arago, ont continué à me prouver l'exactitude des résultats que j'avais déjà obtenus, savoir : 1° que l'intensité du courant électrique, développé par la combinaison de deux atomes, est bien en rapport avec le degré d'affinité qui unit ces atomes; 2° que les courans électriques qui proviennent d'actions chimiques de diverses natures, non seulement diffèrent en intensité dynamique, mais aussi possèdent, les uns par rapport aux autres, des propriétés bien différentes.

Ainsi donc, les deux circonstances que je viens de signaler, celle de la recomposition immédiate des deux électricités, et celle de l'influence de la nature particulière de l'action chimique sur l'intensité de l'électricité produite, expliquent très bien comment il se fait que les actions chimiques les plus vives ne soient pas toujours celles qui donnent naissance aux effets électriques les plus intenses, surtout lorsqu'il s'agit d'électricité de tension, cas dans lequel la première circonstance exerce une influence très considérable. On comprend donc pourquoi j'ai insisté sur ces deux circonstances qui fournissent une réponse parfaitement satisfaisante à l'une des objections les plus fortes et le plus souvent répétées contre la théorie chimique; on remarquera aussi que ce n'est que sous ce point de vue que je les ai envisagées, me réservant, surtout en ce qui concerne la dernière, de les traiter isolément d'une manière plus complète.

Après avoir montré que l'électricité développée dans les actions chimiques ne doit pas avoir nécessairement une intensité qui soit toujours en rapport avec la vivacité de ces actions, examinons encore un instant s'il est

possible d'obtenir des effets électriques par le simple contact sans le secours d'une action chimique, calorifique ou mécanique.

Il est un fait que j'ai déjà signalé dans la seconde partie de ce Mémoire, et sur lequel je ne saurais trop insister, car il fournit l'explication du développement de l'électricité dans l'un des cas où l'on a attribué ce développement au contact. Ce fait, qu'il est facile de constater, c'est la promptitude avec laquelle la surface de la plupart des métaux se ternit quand elle est exposée à l'air, même le plus sec en apparence. Pour s'en assurer, on n'a qu'à décaper, au bout de quelques jours, une portion de la surface métallique qu'on avait eu soin de bien polir, et comparer au reste cette partie fraîchement décapée; la formation d'une légère pellicule d'oxide devient ainsi bien visible. On peut aussi démontrer l'existence de cette pellicule par la nature de l'électricité que prennent, en étant frottés avec un corps étranger, les surfaces métalliques oxidables; c'est ce que j'ai fait voir dans la seconde partie du Mémoire. Il est très difficile de se mettre à l'abri de cette action chimique, surtout lorsqu'il s'agit de métaux très oxidables, tels que le zinc; même dans le vide et dans les gaz les mieux desséchés, on découvre au bout de quelques jours, sur la surface de ces métaux, des traces d'oxidation. Une couche mince de vernis ne suffit pas pour empêcher cette oxidation; l'action paraît s'exercer au travers des pores que l'alcool en s'évaporant détermine dans la couche. C'est à cette circonstance qu'on doit, je crois, attribuer l'électricité que M. Becquerel, et plus tard M. Peltier, ont réussi à développer en se servant de plateaux de zinc recouverts

de vernis à la gomme laque. Je me suis assuré, en effet, qu'en donnant à la couche de vernis une épaisseur successivement croissante, les signes électriques allaient continuellement en s'affaiblissant, et finissaient par disparaître entièrement; il fallait, pour obtenir ce dernier résultat négatif, que l'épaisseur de la couche fût telle que l'accès de l'air sur la surface métallique fût impossible. Si je cite ce fait dont j'ai déjà parlé, c'est que quelques physiciens, notamment M. Becquerel, ont cru que c'était également sur les deux surfaces du plateau de zinc dont je faisais usage, et qui était lui-même partie intégrante d'un condensateur, que j'augmentais successivement l'épaisseur de la couche de vernis, et ils ont attribué à une diminution dans la force condensante de l'appareil, la différence que j'avais obtenue dans l'intensité des effets. Mais ce n'est que sur la partie extérieure du plateau, la seule qui fût en contact avec l'air, que j'avais eu soin d'augmenter l'épaisseur de la couche de vernis; la surface intérieure qui s'appliquait sur l'autre plateau du condensateur, était recouverte d'une couche de vernis excessivement mince à laquelle je ne fis éprouver aucun changement. Il en résulte que l'objection que j'ai rappelée, et qui aurait été fondée dans la supposition d'une épaisseur plus grande donnée à la couche de vernis appliquée à la surface intérieure, ne peut plus subsister dès qu'il n'y a eu aucune altération apportée à l'épaisseur de cette couche.

Mais, en admettant l'existence d'une action chimique exercée sur les surfaces métalliques par l'oxigène de l'air ou par tout autre gaz, dans les cas même où l'on a cherché à s'en préserver, on peut se demander comment

cette action, qui dans ces cas, si elle existe, est tout au moins très lente et très faible, peut produire des effets électriques presque instantanés.

Pour répondre à cette objection, il faut remarquer que ces signes électriques sont toujours très faibles, puisqu'on a besoin d'un condensateur puissant pour les découvrir. De plus, on ne doit pas oublier que les actions chimiques, en particulier l'oxidation, développent une électricité d'une intensité prodigieuse; en effet, d'après un calcul de M. Faraday, fondé sur des données positives, il suffit de l'oxidation d'un grain de zinc pour produire plus d'électricité qu'il n'y en a de mise en jeu dans le coup de tonnerre le plus fort. D'ailleurs, quand il s'agit de l'action du gaz, surtout d'un gaz sec, l'absence presque totale, dans ce cas, de recomposition immédiate des deux fluides, fait que la plus faible dose d'électricité devient sensible. Enfin l'observation montre que la production de l'électricité qui accompagne l'action chimique presque imperceptible d'un gaz sec sur une surface métallique, n'est pas toujours instantanée, et qu'il faut souvent un temps plus ou moins long pour que le condensateur se charge.

Ces deux dernières remarques expliquent aussi le dégagement d'électricité que M. Becquerel a obtenu en plongeant dans de l'eau très pure, soit deux lames, l'une de platine, l'autre d'or formant un couple, soit un couple composé d'un cristal de peroxide de manganèse et d'une plaque de platine (1). Le courant instantané qu'il pouvait produire au moyen de ces couples, et dont il ne

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. LX, p. 164.

découvrait la présence qu'avec le secours d'un galvanomètre très sensible, n'était développé qu'autant que les substances formant le couple étaient demeurées plongées dans l'eau sans communication entre elles, pendant cinq ou six minutes au moins. La très légère action chimique de l'eau, soit sur l'or, soit sur le peroxide de manganèse, ne pouvait produire d'effet électrique appréciable qu'autant qu'elle avait duré pendant un certain temps, et l'imparfaite conductibilité de l'eau permettait l'accumulation de la petite quantité d'électricité développée, en empêchant la recomposition immédiate des deux principes électriques. L'intensité un peu plus considérable du courant produit avec le peroxide de manganèse, provenait soit de ce que l'imparfaite conductibilité de ce minéral s'ajoutait à celle de l'eau pour empêcher la recomposition immédiate, soit de ce que l'action de l'eau était un peu plus forte sur le peroxide de manganèse que sur l'or.

L'explication qui précède est la seule que l'on puisse donner des faits observés par M. Becquerel, que je viens de rappeler; car dans la théorie du contact la production de l'électricité devrait être instantanée. Il est vrai que cette explication repose sur la supposition d'une action chimique exercée par l'eau, soit sur l'or, soit sur le peroxide de manganèse, action excessivement faible puisqu'elle ne donne que des courans presque imperceptibles, et qu'il faut même qu'elle dure assez long-temps pour pouvoir développer des courans. Or est-il absurde d'admettre l'existence d'une semblable action? Il nous semble qu'on peut répondre négativement. En ce qui concerne l'or, on remarque, en effet, que l'eau renferme toujours de l'air,

et par conséquent de l'oxigène ; que l'or se ternit toujours légèrement quand, après l'avoir fraîchement décapé, on le laisse pendant quelque temps soit dans l'air, soit dans l'eau. En ce qui concerne le peroxide de manganèse, on peut se convaincre que l'eau agit sur lui, soit par la formation d'un hydrate, soit par la désoxidation. Il suffit même de l'humidité de la main pour produire un semblable effet ; et c'est ce qui explique comment le platine et le peroxide de manganèse dégagent par leur contact de l'électricité de tension, quoique ces deux substances ne paraissent, ni l'une ni l'autre, devoir éprouver l'action chimique de la part des milieux environnans. Ce qui prouve que le contact n'entre pour rien dans ce phénomène, c'est qu'on peut charger le condensateur d'électricité positive en plaçant le peroxide de manganèse sur une lame mince de bois ou sur une simple feuille de papier, et en le touchant avec le doigt humide ou avec une solution légèrement acide. Si le corps attaqué, qui est ici le peroxide de manganèse, prend dans ce cas l'électricité positive et donne au corps attaquant l'électricité négative, c'est que dans cette action chimique le peroxide de manganèse joue le rôle d'acide par rapport à l'eau, et que lorsque l'eau est acidulée, la désoxidation du peroxide donne une électricité contraire à celle que produit l'oxidation. Je n'entrerai pas pour le moment dans plus de détails sur la liaison qui existe entre la nature des actions chimiques et celle de l'électricité que ces actions développent ; ce point particulier est d'ailleurs étranger au sujet que j'ai essentiellement pour but de traiter dans ce Mémoire, savoir la nécessité d'une action chimique, au défaut d'autres

actions, pour que le contact de deux corps hétérogènes soit une source d'électricité.

Avant de passer à la théorie de la pile proprement dite, je reviendrai encore un instant sur le principe que, deux corps étant en contact, si ni l'un ni l'autre n'éprouve d'action chimique, il n'y a pas développement d'électricité. J'ai déjà cité dans les deux premières parties de ce Mémoire plusieurs faits à l'appui de cette assertion; il en est un sur l'exactitude duquel M. Marianini a jeté quelque doute, c'est l'absence de tout courant électrique avec un couple or et platine plongé dans l'acide nitrique. Je ne puis m'expliquer la production du courant électrique qu'a obtenu M. Marianini dans ce cas, qu'en supposant qu'il ne faisait pas usage de substances parfaitement pures; en particulier il lui était peut-être difficile à Venise, si près de la mer, de pouvoir se procurer de l'acide nitrique complétement dépouillé d'acide hydrochlorique; il n'est pas non plus très facile d'avoir de l'or entièrement dégagé de tout alliage; or il suffit de la plus légère impureté dans l'or ou dans l'acide pour avoir un courant électrique. Quant à moi, j'ai de nouveau essayé l'expérience en prenant toutes les précautions possibles, et elle m'a constamment donné un résultat négatif. J'ajouterai que lorsque je la fis pour la première fois, ce fut en 1828, chez M. Lebaillif, en me servant des appareils si délicats et des substances parfaitement pures que possédait cet amateur zélé des sciences. Je ferai remarquer encore que cette expérience donna aussi dans le même temps un résultat analogue à M. Becquerel, qui montra à cette occasion

que l'or et le platine ne dégageaient non plus aucune électricité de tension par leur contact dans l'air.

Voici encore un fait du même genre, qui est fondé sur une observation de M. Payen, savoir, qu'une solution alcaline bien purgée d'air n'attaque point une lame de fer bien polie.

J'ai plongé dans un flacon rempli de potasse dissoute deux lames de fer exactement semblables, soit quant au degré de poli de leur surface, soit quant à leurs dimensions ; l'une d'elles était isolée, l'autre fixée métalliquement par son extrémité à une lame de platine qui plongeait dans le même liquide ; les deux lames de fer étaient implantées dans le liége destiné à fermer le flacon, de façon que l'extrémité supérieure de chacune d'elles traversait ce liége et se trouvait exposée à l'action de l'air. La partie des deux lames immergée dans le liquide est restée parfaitement intacte ; au bout de trois ans leur surface n'a nullement perdu de son poli et on ne pouvait y découvrir aucune trace d'oxidation. Il n'y avait, à cet égard, aucune différence entre elles ; cependant l'une, à cause de son contact avec le platine, aurait dû, dans la théorie de Volta, devenir éminemment positive et par conséquent s'oxider, d'autant plus que la solution de potasse conduit bien l'électricité. Il est inutile de dire que ce couple platine et fer ne donnait aucun courant au galvanomètre. Mais la portion de la lame de fer qui était implantée dans le liége, et en sortait extérieurement, était recouverte d'une couche d'oxide très épaisse ; la lame de fer isolée était bien aussi oxidée, mais à un degré beaucoup moindre. Il est clair, d'après cela, que pour qu'il y ait courant électrique il

faut un commencement d'oxidation; le courant produit par cette oxidation décompose l'eau et détermine par là une oxidation plus forte sur le métal dit positif, et cette oxidation, d'abord effet, devient ensuite cause du courant. Dans l'expérience qui précède, l'eau qui en s'évaporant de la solution intérieure avait humecté le liége, étant mélangée avec beaucoup d'air, faisait à la fois l'office de corps attaquant et de corps conducteur.

J'ai eu l'occasion de faire à Londres une observation qui vient à l'appui de ce qui précède. On sait que dans cette ville toutes les maisons sont extérieurement entourées de grilles en fer dont les barreaux sont fixés dans la pierre au moyen du plomb. Or ces barreaux, quoique d'un diamètre d'un à deux pouces, sont presque tous, surtout dans les quartiers les plus enfumés, tellement rongés vers leur partie inférieure, qu'ils sont réduits à un simple filet, et qu'il faut les renouveler assez fréquemment. Cet accident, qu'on n'observe pas ailleurs, du moins au même degré, ne peut être attribué qu'à ce que l'eau de pluie qui tombe à Londres étant légèrement acide, à cause des vapeurs sulfureuses dont la combustion du charbon de terre remplit l'atmosphère, elle agit chimiquement sur le fer; le contact de ce métal avec le plomb, moins attaquable que lui, permet au courant de s'établir, et il en résulte la prompte oxidation et finalement la destruction et la rupture de la barre. Le simple contact sans l'action chimique ne suffit pas pour produire cet effet, puisqu'on ne l'observe pas dans d'autres localités où les mêmes circonstances se rencontrent, sauf celle de l'acidité de la pluie à laquelle est due une action sur le métal, qui pourrait bien avoir lieu avec la

pluie ordinaire, mais à un degré infiniment moindre.

Une observation de M. Faraday avait pu paraître contraire au principe, que dans cette complication de causes et d'effets, c'est bien l'action chimique qui est la première source de l'électricité développée dans un couple voltaïque, et que ce n'est pas l'électricité résultant du contact des élémens du couple, qui est la première cause de l'action chimique. L'observation à laquelle je fais allusion, c'est que, lorsqu'on se sert de zinc amalgamé au lieu de zinc ordinaire pour en former un couple avec une lame de platine, ce zinc ainsi préparé n'est attaqué par l'eau acidulée dans laquelle il est plongé que lorsqu'il est en contact avec la lame de platine. Il semble donc ici que le contact soit la source de l'électricité qui est elle-même la cause de la vive action chimique à laquelle le zinc est exposé. Cependant une observation de M. Daniell (1) vient de nous apprendre que le zinc amalgamé est attaqué au moment où il est plongé dans l'eau acidulée, lors même qu'il est isolé, mais que sa surface se recouvre immédiatement d'une quantité considérable de bulles de gaz hydrogène qui adhèrent avec beaucoup de force au mercure de l'amalgame, et qui empêchent ainsi la continuation de l'action chimique.

Au moment où, en mettant le platine en contact métallique avec le zinc amalgamé, on donne au courant qui résulte de l'action chimique exercée sur le zinc, une direction nouvelle, le gaz hydrogène est transporté par ce courant, va se déposer sur le platine, et quitte ainsi la surface du zinc qui alors peut être de nouveau atta-

---

(1) *Bibliothèque universelle de Genève*, mars 1836, t. II, p. 167.

quée vivement par le liquide. Il n'y a pas de doute que le courant, en décomposant le liquide conducteur qu'il traverse, et en transportant l'oxigène sur le zinc, n'augmente à son tour l'action chimique qu'éprouve le zinc, et par conséquent l'intensité de l'électricité développée; ainsi, d'effet il devient cause jusqu'à un certain point. Mais ce qu'il est important d'établir, et ce qui me paraît rigoureusement démontré, c'est que la première origine du courant provient d'une action chimique, et que sans cette action, quelque faible qu'elle soit, il n'y a, en l'absence d'autres actions, aucun développement d'électricité.

Je ne dirai rien ici sur les phénomènes que M. Peltier a décrits sous le nom de *puissance relative des métaux pour coercer l'électricité* (1). Quoiqu'il ait cru pouvoir en tirer des résultats favorables à la théorie du contact, je ne les discuterai pas, parce qu'ils me paraissent être d'un tout autre ordre. En effet, l'auteur se sert d'une source électrique indépendante des plateaux métalliques qu'il met en contact, et il montre que les métaux, suivant leur nature, gardent l'une des électricités préférablement à l'autre. Cela ne prouve point que ces métaux puissent en produire, mais simplement qu'ils diffèrent dans le pouvoir qu'ils ont de transmettre et de conserver l'une ou l'autre des électricités; fait que j'ai déjà eu l'occasion de signaler dans la deuxième partie de ce Mémoire.

---

(1) Institut, 1835, n° 136.

Théorie de la pile voltaïque.

Après avoir exposé les principes qui me paraissent pouvoir servir à expliquer le développement de l'électricité dans un seul couple, il me reste à montrer que ces mêmes principes rendent compte d'une manière tout aussi satisfaisante de ce qui se passe dans une réunion de plusieurs couples, c'est-à-dire dans une pile voltaïque. J'avais déjà, en 1828, indiqué comment je concevais la distribution de l'électricité dans une pile (1); des recherches ultérieures m'ont permis de donner à l'explication que je présentai alors, une base plus solide et une plus grande précision.

Considérons une pile en activité. On peut supposer que les couples dont elle est composée, soient si exactement semblables les uns aux autres, sous tous les rapports, que l'électricité libre développée sur chacun d'eux ait la même intensité. Il peut arriver au contraire que ces couples soient plus ou moins forts les uns que les autres, et cette inégalité peut provenir d'une action chimique différente, ou d'une recomposition immédiate des deux principes électriques plus ou moins facile, ou de quelque autre circonstance encore. Le second cas est le seul physiquement possible; car, lors même qu'on emploierait pour former les couples, les mêmes métaux, la même surface, le même liquide, il serait impossible d'atteindre à une égalité mathématique dans l'intensité de l'électricité développée individuellement par chaque

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXXIX, p. 297.

couple. Cette égalité mathématique n'est donc qu'une limite dont on peut s'approcher, en cherchant à rendre les élémens dont se composent les couples aussi semblables que possible sous tous les rapports ; mais on ne peut jamais y parvenir complétement, ainsi qu'il est facile de le comprendre, et comme d'ailleurs l'expérience le démontre.

Nous allons successivement examiner ce qui se passe dans les deux cas que nous venons d'indiquer, en commençant par le premier auquel, comme nous le verrons, on peut ramener le second.

Soit dans une pile d'un nombre quelconque de couples, tous parfaitement égaux les uns aux autres, *b* un couple *zinc et cuivre*, pris au hasard dans la pile, et disposé de façon que son zinc plonge dans le même liquide que le cuivre du couple *a* qui le précède, et son cuivre dans le même liquide que le zinc du couple *c* qui le suit. L'action chimique du liquide développe dans le couple *b* une certaine quantité d'électricité; une portion plus ou moins grande des deux principes électriques séparés se neutralise immédiatement, tandis qu'une autre portion reste libre ; quelles que soient les causes qui font varier le rapport existant entre la portion qui se recompose immédiatement et la portion qui reste libre et qui est seule perceptible, ce rapport est le même dans tous les couples, puisqu'ils sont parfaitement semblables et symétriquement disposés les uns par rapport aux autres. D'après cela, l'électricité positive de *b*, portée par l'action chimique dans le liquide où plonge le cuivre de *a*, neutralise l'électricité négative de ce dernier couple qui lui est parfaitement égale, et qui résulte de l'action chi-

mique du liquide sur le zinc de *a*. De même l'électricité négative de *b*, qui, par l'action chimique, est portée dans le zinc et de là se répand dans le cuivre en contact avec ce zinc, neutralise l'électricité positive de *c* qui lui est aussi parfaitement égale, et qui résulte de l'action chimique qu'exerce sur le zinc de *c* le même liquide dans lequel plonge le cuivre de *a*. Il reste donc ainsi un excès d'électricité positive libre dans le liquide où plonge le zinc de *a*, et un excès d'électricité négative libre parfaitement égal sur le cuivre de *c*, et par conséquent dans le liquide où plonge *c*. Mais ces excès libres sont neutralisés par les électricités égales et opposées des couples suivans, sur lesquels on peut faire le même raisonnement que nous venons de faire sur les couples *b*, *a* et *c*. Il en résulte donc un excès d'électricité positive libre à l'extrémité de la pile située du côté de *a*, et un excès exactement égal d'électricité négative à l'extrémité située du côté de *b*. En réunissant ces deux extrémités par un conducteur, les deux excès d'électricité libre se neutralisent et forment le courant ; l'intensité de ce courant doit être, ainsi que l'expérience le démontre, parfaitement égale à celle du courant qui s'établit dans la pile même entre tous les couples, et qui résulte, comme nous venons de le voir, de la neutralisation non interrompue de leurs électricités opposées et égales.

Avant d'aborder l'examen des circonstances qui peuvent influer sur l'intensité du courant développé par une pile et sur le degré de tension électrique que ses deux pôles acquièrent quand ils sont isolés, occupons-nous du cas où la quantité d'électricité libre, dégagée par chaque couple, n'est pas mathématiquement la même.

Ces différences peuvent être dues, soit à ce que l'action chimique exercée par le liquide sur les élémens des couples, n'est pas de même nature, soit à ce que cette action n'a pas le même degré de vivacité ou d'étendue, soit à ce que la recomposition immédiate des deux principes électriques ne s'opère pas sur toutes les surfaces attaquées avec le même degré de facilité. Dans une pile formée de couples homogènes, ces circonstances se présentent toutes plus ou moins à cause de l'impossibilité d'arriver à une identité absolue; mais on peut rendre les différences encore plus sensibles en ayant une pile composée de couples dont les élémens métalliques diffèrent en nature et en surface, ou dans laquelle les conducteurs liquides de chaque couple ne soient pas partout les mêmes.

Quand on réunit les uns à la suite des autres, dans l'ordre convenable pour faire une pile, plusieurs couples qui chacun séparément dégagent une quantité d'électricité différente, on trouve que le courant électrique qui traverse chacun d'eux lorsqu'ils font partie du même circuit, est mathématiquement de même intensité, et que cette intensité est égale à celle du courant qui passe dans le conducteur avec lequel on réunit les deux pôles. Pour constater ce résultat important, il faut, au lieu de souder l'un à l'autre les deux élémens d'un même couple, le zinc et le cuivre par exemple, fixer à chacun d'eux un conducteur indépendant. Au moyen de ces deux conducteurs, on peut établir la communication métallique entre les deux élémens d'un couple par l'intermédiaire du fil d'un galvanomètre double, dont l'autre fil sert de conducteur au courant d'un second couple de

la même pile, ou sert à faire communiquer ensemble les deux pôles de la pile. On a soin de faire passer les deux courans en sens contraire l'un de l'autre dans chacun des fils du galvanomètre, en sorte que, s'ils sont parfaitement égaux, l'action sur l'aiguille soit nulle. Or cette action est toujours absolument nulle, quelque grande que soit la différence qui règne sous tous les rapports, entre les couples soumis à cette épreuve; elle est nulle aussi quand on oppose le courant pris dans un couple quelconque avec celui qui résulte de la réunion des deux pôles de la pile.

Il est facile de rendre compte de cette égalité qui subsiste entre tous les courans partiels et le courant total de la pile. En effet: prenons le couple le plus faible; soit *b* ce couple; l'électricité positive dégagée par *b* ne pourra neutraliser toute la négative de *a*, il restera donc dans le cuivre de *a* un excès d'électricité négative qui retiendra, en la neutralisant, une quantité égale de positive; il en résultera que *a*, quoique plus fort que *b*, ne pourra cependant mettre en liberté qu'une quantité d'électricité positive égale à celle de *b*. De même l'électricité négative de *b* ne pourra neutraliser qu'une partie de la positive de *c*; le reste de cette électricité positive neutralisera une partie égale de la négative du même couple; et par conséquent *c* ne pourra non plus libérer qu'une quantité d'électricité négative égale à celle de *b*. Le même raisonnement s'appliquera aux couples suivans. Ainsi donc, comme dans le cas précédent, toutes les quantités d'électricité libre dans chaque couple seront égales, que ces couples aient ou n'aient pas la

même force, et le cas physique sera ainsi ramené au cas mathématique, conformément à l'expérience.

Nous avons supposé, dans ce qui précède, que le couple dont l'électricité libre déterminait l'état électrique de tous les autres, était le coup lele plus faible. D'après cela, dans une pile composée d'un certain nombre de couples de force inégale, le courant de chacun des couples et par conséquent celui de la pile tout entière devait être égal en intensité au courant produit par le couple le plus faible. Or, l'expérience démontre bien que lorsque, dans une pile composée de couples énergiques, on en introduit un qui est faible, il en résulte aussitôt une diminution très notable dans l'intensité du courant de la pile et de chacun des autres couples par conséquent; mais cette réduction ne va jamais jusqu'à rendre ce contact égal à celui qu'aurait développé isolément le couple introduit. Il est facile de comprendre ce résultat; lorsque le couple le plus faible est seul, les deux principes électriques séparés par l'action chimique tendent à se réunir immédiatement en plus grande proportion que lorsque ce couple est placé entre deux autres dont l'un s'empare de son électricité positive et l'autre de sa négative; de plus le courant, qui s'établit dans le liquide où plonge l'élément oxidable du couple, en décomposant le liquide, facilite l'oxidation de cet élément et par conséquent augmente la quantité d'électricité développée. Ainsi par tous ces motifs, le même couple qui donnait un courant très faible quand il était isolé, devient capable de développer un courant beaucoup plus fort quand il est réuni à d'autres couples plus énergiques. Enfin il peut arriver qu'un couple soit si faible,

qu'on puisse ne le considérer que comme un conducteur métallique interposé dans le liquide qui réunit les élémens opposés des deux couples entre lesquels il est placé ; dans ce cas son introduction n'a d'autre influence que celle qui résulte de l'interposition de lames métalliques homogènes dans un liquide, c'est-à-dire d'une altération dans la conductibilité du liquide. Cette influence a pour effet de diminuer la quantité d'électricité libre sur chacun des couples séparés par le liquide devenu moins bon conducteur ; car les électricités opposées de ces couples ne pouvant se réunir et se neutraliser en aussi grande proportion, à cause de la conductibilité imparfaite du liquide interposé ; une plus grande proportion de leurs électricités propres se recompose immédiatement, et une moins grande par conséquent devient libre. Il est facile de s'assurer dans chaque cas particulier si c'est à la cause que nous venons de signaler qu'on doit attribuer l'effet observé ; on n'a qu'à retourner le couple plus faible qu'on a introduit, de façon que ses élémens soient placés dans un sens inverse de celui dans lequel ils avaient d'abord été mis. Si la diminution d'intensité qui résulte pour le courant de la pile de l'introduction de ce nouveau couple, est la même, quel que soit le sens dans lequel sont disposés ses élémens, il est évident que cette addition n'a eu d'autre effet que de modifier la conductibilité du liquide qui réunissait auparavant les élémens opposés des deux couples entre lesquels le nouveau a été placé.

C'est à la circonstance dont nous venons de parler qu'on doit attribuer la diminution sensible que M. Marianini a observée dans l'intensité du courant d'une pile,

quand on interpose entre ses couples un plus ou moins grand nombre de couples inactifs, c'est-à-dire des lames métalliques homogènes. Dans ce cas, il ne faut considérer ces couples inactifs que comme des diaphragmes dont l'effet est de séparer en plusieurs compartimens le liquide qui réunit les deux élémens opposés des deux couples actifs entre lesquels les premiers ont été interposés ; diaphragmes dont l'effet est de diminuer la conductibilité du liquide, par conséquent la quantité d'électricité libre de chacun des deux couples actifs, et l'intensité du courant de toute la pile. On peut rendre compte de la même manière de la diminution que fait éprouver à l'intensité du courant d'une pile l'interposition d'un ou de plusieurs couples dont les élémens sont tournés en sens contraire du sens dans lequel sont placés les élémens de tous les autres couples ; cette interposition diminue encore plus les quantités d'électricités libres des couples voisins que ne le font de simples lames homogènes. C'est ce qu'il est facile de comprendre si l'on se donne la peine d'analyser ce qui se passe dans ce cas, et si l'on songe en particulier que les électricités contraires de chacun des couples voisins ont d'autant plus de tendance à se recomposer immédiatement sur la surface attaquée, qu'elles sont repoussées, au lieu d'être attirées, par celles de même nature que développent les couples renversés.

Mais laissons ces détails qui nous mèneraient trop loin, et voyons maintenant comment, dans la théorie que nous venons d'exposer, nous pouvons rendre compte des variations d'intensité qu'éprouvent les divers effets de la pile selon qu'elle est composée d'un plus ou moins

grand nombre d'élémens, et que ces élémens ont plus ou moins de surface.

Description des appareils destinés à mesurer les effets de la pile.

On ne peut juger de la force d'une pile voltaïque qu'au moyen de l'intensité des divers effets qu'elle est capable de produire ; mais l'expérience nous apprend que l'observation de ces différens effets ne conduit point aux mêmes conséquences sur les causes qui peuvent augmenter ou diminuer la puissance d'une pile. Il importe donc d'étudier séparément les circonstances qui, dans chaque classe d'effets, peuvent influer sur l'énergie avec laquelle la pile les produit, afin de voir si la théorie peut en rendre compte d'une manière satisfaisante.

Dans le but de faire cet examen, je me suis servi d'appareils aussi exacts, aussi délicats que j'ai pu me les procurer ; je vais en donner brièvement la description.

Pour mesurer les effets de tension de la pile, j'ai fait usage d'un simple électroscope à feuilles d'or, muni d'un grand condensateur de 10 pouces de diamètre dont les disques en laiton doré, aplanis avec soin, étaient recouverts dans leur surface de contact d'une couche mince isolante de vernis à la gomme-laque. J'ai écarté l'emploi de l'électroscope à piles sèches comme donnant souvent des indications inexactes et incertaines, et ne pouvant pas servir à apprécier plus ou moins approximativement le degré d'intensité de l'électricité, ce qu'on peut faire au contraire avec le premier électroscope en mesurant la divergence de ses feuilles d'or.

Pour les effets chimiques, j'ai employé un appareil très simple, que mon père avait imaginé il y a long-temps. Cet appareil consiste en un flacon bouché à l'émeri, rempli d'une liqueur d'épreuve (de l'eau acidulée), et dans lequel aboutissent deux fils de platine destinés à transmettre le courant. Ce flacon communique latéralement vers sa partie inférieure avec un tube vertical gradué. Les gaz qui résultent de la décomposition opérée par le courant, chassent dans le tube une partie du liquide égale à leur propre volume. La vitesse avec laquelle le liquide s'élève dans le tube, indique la quantité de gaz qui est développée dans un temps donné et par conséquent l'énergie chimique de la pile. Ce procédé est beaucoup plus sensible et plus exact que celui qui consiste à mesurer directement le volume des gaz dégagés, vu qu'il reste toujours une certaine portion de ces gaz mélangée avec le liquide, qu'on ne peut pas apprécier par cette dernière méthode, tandis qu'au moyen de celle que j'ai indiquée, à chaque bulle de gaz qui se développe correspond, ou que cette bulle se trouve, une augmentation de la colonne liquide qui est dans le tube, égale en volume à celui de la bulle. Il faut seulement avoir soin de tenir compte de la température et de la pression.

Je me suis servi, pour apprécier les effets calorifiques de la pile, de deux appareils différens. Le premier, destiné à mesurer des effets considérables, se compose d'un fil de platine fixé par son extrémité supérieure à une pièce en laiton à laquelle s'adapte l'un des pôles de la pile, et supportant par son extrémité inférieure une aiguille en laiton qui parcourt les divisions d'un arc de

cercle gradué, et dont le centre de rotation communique à une pièce de laiton à laquelle aboutit l'autre pôle de la pile. Au dessus de cette pièce en laiton, est placé un petit support isolant (en ébène ou en ivoire), sur lequel s'élève une tige verticale en laiton, au bout de laquelle est fixée la pièce supérieure. Cette tige porte une division métrique, afin qu'on puisse mesurer la longueur du fil de platine que l'on peut à volonté raccourcir ou alonger, en élevant ou en abaissant la pièce supérieure. Une vis de rappel qui y est ajustée permet de donner au fil exactement la longueur convenable pour amener l'aiguille au zéro de la division circulaire. Enfin cette division porte à côté de chaque degré, la fraction qui exprime de quelle partie aliquote de sa longueur totale il a fallu que le fil s'allongeât pour que l'aiguille atteignît ce degré (1). Or, comme l'on connaît la loi de la dilatation du platine, on conclut de l'alongement du fil donné directement par l'appareil, quel a été l'effet exact de température produit par le courant. On peut employer des fils de platine plus ou moins minces suivant la force calorifique de la pile.

J'ai trouvé que, lorsqu'il s'agissait de courans peu intenses, l'appareil précédent n'était pas assez sensible. Je l'ai donc remplacé avec beaucoup d'avantage dans ce cas, par un thermomètre métallique de Bréguet, au-

---

(1) Le calcul de cette fraction pour chaque degré circulaire est facile à faire en prenant la différence des sinus des angles successifs, pourvu que l'on connaisse exactement la longueur de l'aiguille et la distance comprise entre son centre de rotation et le point d'attache du fil de platine.

quel j'ai fait subir quelques légères modifications pour l'adapter au but que je me proposais.

Il s'agit de faire passer le courant dont on veut étudier l'intensité calorifique, dans l'hélice métallique dont les changemens de forme résultant des légères différences de température, sont accusés par les degrés que parcourt sur une division circulaire, uue aiguille horizontale librement suspendue à l'extrémité inférieure de cette hélice. On sait que les degrés parcourus par l'aiguille sont directement proportionnels aux températures auxquelles l'hélice est exposée. Pour la mettre dans le circuit, j'ai ajouté à la tige métallique qui porte son extrémité supérieure, un conducteur que l'on met en communication avec l'un des pôles de la pile; l'autre pôle aboutit, au moyen d'un second conducteur, dans une capsule centrale remplie de mercure où plonge légèrement, de manière que le frottement soit le moindre possible, un fil fin de platine adapté verticalement à l'extrémité inférieure et mobile de l'hélice. De cette manière, celle-ci peut être traversée par un courant quelconque sans être gênée dans les mouvemens et dans les changemens de forme qu'elle doit éprouver en vertu des changemens de température. Or, la sensibilité de l'appareil permet d'apprécier le plus léger réchauffement opéré par le courant, et l'avantage qu'il possède de donner des résultats comparables, me paraît devoir le rendre éminemment précieux, comme galvanomètre calorifique. Il faut seulement bien faire attention que les spires de l'hélice ne soient pas en contact les unes avec les autres, afin que le courant puisse bien les parcourir toutes successivement.

Enfin, pour mesurer les effets dynamiques, j'ai trouvé de l'avantage à employer le galvanomètre de M. Becquerel, en ayant soin seulement, pour comparer l'intensité des courans, de ramener les aiguilles au 0° dans chaque cas, soit au moyen d'un fil de torsion auquel je les avais suspendues, soit en faisant passer le courant le plus fort à travers un fil de platine auquel je donnais, au moyen d'une vis de rappel, la longueur convenable pour réduire l'intensité de ce courant plus fort à celle du plus faible. En comparant les angles de torsion dans le premier cas, et les longueurs du fil de platine dans le second, j'en déduisais les rapports d'intensité entre les courans.

C'est au moyen des divers appareils que je viens de décrire, que j'ai réussi à faire une étude de la pile qui, sans être encore aussi complète que j'espère pouvoir la faire plus tard, m'a permis cependant de poser sur des principes qui me paraissent solidement établis, la théorie de cet appareil.

Etude des effets de tension.

Il est reconnu que l'étendue de la surface des couples n'exerce aucune influence sur la tension que peuvent acquérir les deux pôles d'une pile, et que le nombre de ces couples, au contraire, est la circonstance essentielle. M. Biot avait en outre déjà remarqué (1), à une époque où le rôle chimique des liquides dont on charge la pile

(1) *Traité de Physique expérimentale et mathématique*, t. II, p. 515 et suivantes.

n'était point apprécié, que ce ne sont pas les liquides les plus conducteurs qui déterminent toujours la tension la plus forte.

J'ai chargé successivement, avec de l'eau de rivière très pure (l'eau du Rhône), avec une dissolution de sulfate de soude, et avec une solution très étendue d'acide nitrique, une pile composée de dix couples zinc et cuivre, dont les lames avaient chacune quatre pouces carrés de surface. Un très grand nombre d'expériences m'ont fait voir ;

1° Que pour obtenir une tension forte, il faut laisser en contact avec le condensateur le pôle dont on perçoit la tension, pendant un temps assez considérable lorsque le liquide dont la pile est chargée est simplement de l'eau; un temps un peu moindre, mais encore appréciable, lorsque c'est du sulfate de soude; et un temps presque insensible lorsque c'est une solution d'acide nitrique;

2° Qu'il faut aussi laisser écouler entre deux décharges successives, un temps qui varie avec la nature du liquide, exactement de la même manière que celui pendant lequel doit durer le contact du condensateur avec le pôle;

3° Que lorsque dans chaque cas, on attend le temps nécessaire pour que la tension atteigne son maximum, on n'observe pas de différence sensible entre le degré de tension accusé par les pôles, quel que soit celui des trois liquides dont la pile est chargée;

4° Qu'il y a au contraire une grande différence entre les tensions électriques que donne la pile selon le liquide avec lequel elle est chargée, lorsque celui des pôles avec

lequel l'électroscope condensateur n'est pas mis en communication, au lieu de communiquer avec le sol, est isolé. Quel que soit le liquide dont elle est chargée, la pile manifeste toujours une tension moindre à l'un de ses pôles, lorsque l'autre est isolé au lieu de communiquer avec le sol; mais la différence est plus grande avec le sulfate de soude qu'avec l'eau, et encore bien plus considérable avec l'acide nitrique étendu; dans ce dernier cas, la tension des deux pôles de la pile isolée a souvent été nulle, lors même qu'on a attendu un temps très long avant de l'éprouver.

Voici quelques résultats :

Pile chargée avec de l'eau de rivière.

Durée du contact du pôle avec le condensateur.	Degré de divergence des feuilles d'or de l'électroscope.
15"	2°
30"	6°
60"	(les feuilles d'or touchent l'enveloppe de verre de l'électroscope.)
1 ou 2"	0°

Dans les expériences qui précèdent, les deux pôles étaient isolés; lorsqu'ils ne le sont pas, il suffit de 30" d'intervalle entre les décharges, pour que les feuilles d'or touchent l'enveloppe de l'électroscope.

Dans une expérience où l'on avait laissé un intervalle de 15 minutes, la vivacité avec laquelle les feuilles d'or divergèrent, indiqua une tension bien plus considérable que les précédentes.

Un très grand nombre d'expériences faites avec la pile chargée avec la dissolution de sulfate de soude ont donné

des résultats analogues; seulement, lorsque l'un des pôles communiquait avec le sol, le temps de contact nécessaire pour donner le maximum d'effet était beaucoup plus court qu'avec l'eau. Un intervalle de temps considérable laissé entre deux décharges consécutives, augmente beaucoup la tension dans ce cas aussi bien que dans l'autre.

Chargée avec la solution d'acide nitrique, la pile isolée, quelle qu'ait été la durée du contact, n'a jamais pu manifester à chacun de ses pôles une tension supérieure à 2° de divergence des feuilles d'or de l'électroscope. Lorsqu'un des pôles communiquait avec le sol, la tension atteignait au contraire son maximum d'intensité, sans que la durée du contact parût exercer dans ce cas d'influence sensible sur le degré d'électricité accusé par l'électroscope.

J'avais eu soin de bien isoler la pile; dans ce but je l'avais placée sur un gâteau de résine, et j'avais aussi enveloppé de résine chacun des verres qui renfermaient le liquide. Ces précautions sont plus importantes qu'on ne le croit généralement; car il est très difficile d'empêcher chacun des pôles de communiquer plus ou moins imparfaitement, soit entre eux, soit avec le sol.

Les résultats qui précèdent m'ont conduit à admettre que dans une pile isolée, les deux principes électriques accumulés à chacun des pôles, avec un certain degré d'intensité, par l'effet de l'action chimique, tendent à se réunir et à se neutraliser mutuellement par l'intermédiaire de la pile elle-même qui leur sert de conducteur. Mais comme cette neutralisation ne peut s'effectuer aussi promptement que s'opère, en vertu de l'action chimi-

que, la séparation des deux principes électriques, il en résulte à chaque pôle un excès d'électricité libre. Pour une même pile, la quantité de cet excès ou la tension des pôles doit dépendre de la difficulté plus ou moins grande que les deux principes éprouvent à se réunir, et par conséquent du nombre des couples, puisque plus il y a d'alternatives solides et liquides, plus la conductibilité est imparfaite. Toute circonstance qui diminue la conductibilité de la pile, sans diminuer l'intensité de l'électricité développée individuellement par chacun de ses couples, doit donc augmenter la tension électrique à ses deux pôles. C'est ce qui explique comment il se fait qu'une pile chargée avec de l'eau pure, possède une tension électrique aussi forte qu'une pile chargée avec une solution saline ou acide; dans ce dernier cas, l'électricité développée en un temps donné sur chaque plaque de zinc par l'action chimique, est réellement plus considérable; mais comme les deux principes électriques accumulés aux deux pôles ont beaucoup plus de facilité à se réunir, il en résulte une compensation en vertu de laquelle en définitive les pôles peuvent bien se charger plus vite, mais ne peuvent acquérir une tension plus grande (1). On peut expliquer de même pourquoi, ainsi que nous l'avons vu, l'isolement de l'un des pôles diminue beaucoup plus la tension électrique de l'autre,

(1) J'ai vu même par un temps très sec, une pile de 120 élémens *zinc* et *cuivre*, chargée avec de l'eau pure, donner de vives étincelles à ses deux pôles comme une machine électrique, tandis que la même pile, chargée avec de l'eau acidulée, donnait à peine des signes électriques à un électroscope muni d'un condensateur.

lorsque le liquide dont la pile est chargée est bon conducteur, que lorsqu'il conduit mal. Dans le premier cas en effet, si l'un des principes électriques ne peut pas se répandre en plus ou moins grande proportion dans le sol, il se réunit à l'autre avec une grande facilité; cette facilité n'existant pas au même degré, lorsque le liquide est mauvais conducteur, l'influence de la communication avec le sol est proportionnellement moins sensible.

Effets dynamiques de la pile.

La théorie que nous venons de développer, rend compte d'une manière tout aussi satisfaisante des effets dynamiques, ou de courant, d'une pile voltaïque. L'intensité de ces effets dépend en général de deux causes : en premier lieu, de la nature particulière de l'action chimique qui produit l'électricité; en second lieu, de la quantité d'électricité qui passe dans un temps donné à travers le conducteur où ces effets sont produits.

Nous ne nous occuperons pas ici de l'influence que peut exercer sur l'intensité de chaque espèce d'effets, la nature particulière de l'action chimique; c'est un sujet sur lequel nous avons déjà réuni quelques données qui feront l'objet d'un Mémoire spécial. Nous nous bornerons actuellement à examiner les circonstances qui, pour une action chimique déterminée, rendent la plus grande possible, la quantité d'électricité qui, dans un temps donné, circule à travers le conducteur. Nous supposerons que l'action chimique qui développe l'électricité, est celle qu'exerce sur le zinc une solution très étendue

d'acide nitrique ou sulfurique ; nos raisonnemens s'appliqueront d'ailleurs aussi bien à toute autre espèce d'action chimique.

Il est d'abord évident que, quel que soit l'effet dynamique qu'il s'agit de produire, lorsque le nombre des couples est constant, la quantité d'électricité dégagée dans un temps donné et par conséquent celle qui dans un temps donné circule à travers le conducteur au moyen duquel on réunit les pôles, est d'autant plus grande que la surface attaquée a plus d'étendue. C'est un fait que l'expérience a confirmé dès long-temps et qui est une conséquence rigoureuse de la théorie chimique. Il y a cependant à cet égard deux observations à faire : la première, que l'augmentation d'intensité qui résulte, pour les effets dynamiques, d'une augmentation dans l'étendue de la surface attaquée, n'est pas la même pour tous ces effets ; la seconde, qu'en même temps qu'on augmente l'étendue de la surface attaquée, il faut aussi, pour rendre cet accroissement profitable, augmenter dans une même proportion l'étendue de la surface toujours nécessairement plus grande du métal non attaqué. Nous verrons plus loin que ces deux observations, auxquelles on a été conduit par l'expérience, sont aussi des conséquences de la théorie.

Examinons maintenant le cas le plus important, celui où, étant donnée une surface attaquée d'une étendue déterminée, on demande combien de couples il faut en former pour produire l'effet dynamique le plus considérable. Au premier moment, la réponse semble ne pas être douteuse : il faut en faire le moindre nombre de couples, et même un seul ; car, d'après notre théorie,

la quantité d'électricité qui circule à travers le conducteur est toujours égale à celle qui est développée sur la surface d'un couple seulement, et les électricités développées sur les autres couples se neutralisant mutuellement dans l'intérieur de la pile, ne coopèrent en rien à l'effet extérieur. A quoi sert-il donc d'avoir plusieurs couples? Ne vaut-il pas mieux en avoir le moindre nombre possible, et en augmentant d'autant leur surface, accroître ainsi la quantité d'électricité développée dans chacun d'eux?

L'expérience nous apprend que cette conséquence théorique ne se vérifie qu'autant que le conducteur qui réunit les deux pôles d'une pile est un conducteur parfait; ainsi elle se vérifie pour les effets dynamiques qu'on peut développer en réunissant les pôles par un gros fil de métal, de cuivre par exemple; telles sont l'action du courant sur l'aiguille aimantée, l'action des courans les uns sur les autres. Elle se vérifie déjà à un moindre degré lorsque le fil conjonctif est moins bon conducteur, soit par l'effet de sa nature, soit par l'effet de ses dimensions, cas dans lequel ce fil s'échauffe et rougit. Enfin elle ne se vérifie plus lorsque le conducteur est très imparfait. Ainsi, s'il s'agit d'un liquide à décomposer ou à échauffer par l'effet du courant, il faut une pile de plusieurs couples; une pile semblable est encore nécessaire pour développer entre deux pointes de charbon la chaleur et la lumière, et pour déterminer dans des corps organisés des effets physiologiques.

La cause de ces différences s'explique facilement si l'on songe que, lorsque les deux principes électriques sont accumulés aux deux extrémités d'une pile, deux

voies s'offrent à eux pour se neutraliser, celle de la pile elle-même, comme nous l'avons vu plus haut, et celle du conducteur qui réunit les deux pôles de cette pile. La proportion plus ou moins grande des deux principes qui suivent l'une ou l'autre de ces deux voies, dépend de la facilité relative qu'elles offrent à leur réunion. Pour peu que la pile soit meilleure conductrice que le corps interposé entre ses pôles, aucune portion du courant ne traversera ce corps, ou du moins il n'en passera qu'une très faible portion. Ainsi donc, il faut calculer le nombre des couples de la pile en vue de la conductibilité électrique des corps que son courant est appelé à traverser, et non pas, comme on l'avait cru, en vue de la nature des effets qu'il est destiné à produire (1). Il faut toujours que le nombre des couples de la pile soit assez grand pour qu'elle soit elle-même moins bonne conductrice que les corps interposés entre ses pôles.

D'un autre côté, si la surface de zinc étant donnée, il faut en faire un nombre de couples suffisant pour que

---

(1) On a toujours dit, par exemple, que pour produire de grands effets calorifiques, il valait mieux avoir un petit nombre de couples et leur donner une grande surface. Cela est vrai s'il s'agit de faire rougir des fils métalliques interposés entre les pôles; mais il n'en est plus de même s'il est question de produire la chaleur et la lumière qui se dégagent entre deux pointes de charbon mises chacune en communication avec l'un des pôles; il faut, dans ce cas, nécessairement une pile de plusieurs couples. Enfin, lorsqu'on veut échauffer le liquide par le courant, on trouve qu'il y a le même avantage à employer une pile composée d'un très grand nombre de couples que s'il s'agit de produire des effets chimiques. C'est donc bien la nature du conducteur et non la nature de l'effet qui détermine l'influence du nombre des couples.

la pile soit inférieure en conductibilité au corps que le courant doit traverser, il ne faut pas non plus multiplier inutilement au delà le nombre de ces couples, puisqu'en affaiblissant ainsi l'étendue de chacun d'eux, on diminue la quantité d'électricité qu'ils développent individuellement, et qui, dans un temps donné, circule entre les pôles.

Les faits sur lesquels je viens de m'appuyer sont assez connus de tous les physiciens pour qu'il soit inutile d'y insister. Je me bornerai à remarquer que j'ai eu un très grand nombre de fois l'occasion d'en constater l'exactitude au moyen des galvanomètres que j'ai décrits plus haut. Je crois donc que la théorie est à cet égard parfaitement d'accord avec l'expérience, et qu'on peut en déduire quelques applications pratiques qui ne sont pas sans utilité, sur la construction la plus avantageuse des piles voltaïques, et un des effets que l'on veut produire, ou plutôt des conducteurs à travers lesquels on veut faire passer le courant, pour produire ces effets.

Examen de quelques circonstances qui influent sur la puissance de la pile.

La théorie que je viens de développer, et que j'avais déjà eu l'occasion d'exposer avec moins de détails, a été attaquée, comme je l'ai dit, par différens physiciens et entre autres par M. Marianini. La principale objection du savant italien a été dirigée contre le principe que j'avais admis, savoir que les deux fluides électriques accumulés aux deux pôles de la pile peuvent se neutraliser directement par l'intermédiaire de la pile elle-même qui

lui sert de conducteur. D'après ce principe, dit-il, si l'on diminue la conductibilité de la pile, on doit augmenter la tension de ses deux pôles; or, on ne produit pas ce dernier effet en interposant dans le liquide qui sépare les couples un plus ou moins grand nombre de diaphragmes de cuivre, interposition qui cependant doit diminuer la conductibilité de la pile. Il y a plus : cette interposition non seulement n'augmente pas la tension, mais elle diminue même le pouvoir chimique de la pile dans la décomposition de l'eau; cependant lorsque les pôles sont réunis par un conducteur imparfait, s'il est vrai que la proportion d'électricité qui passe par ce conducteur et par la pile dépende de leur conductibilité relative, il doit en passer d'autant plus à travers le conducteur que la pile conduit plus mal. A l'appui de ses observations, M. Marianini cite plusieurs expériences.

Je suis tout-à-fait d'accord avec M. Marianini sur les conséquences qu'il tire du principe que j'ai admis, mais je diffère sur l'application qu'il en fait; je reconnais avec lui que tout ce qui diminue la conductibilité de la pile doit augmenter la tension de ses pôles, pourvu qu'on n'altère en rien la quantité d'électricité développée par chacun de ses couples; j'ai montré par des faits que c'était une condition indispensable. Mais la manière dont M. Marianini diminue la conductibilité de la pile rentre-t-elle bien dans ce cas? Non, car le zinc et le cuivre entre lesquels il place les diaphragmes de cuivre ou de tout autre métal, n'étant pas dans les mêmes conditions que le zinc et le cuivre des autres couples, il est facile de comprendre que l'électricité positive du premier et la négative amenée par le second, se réunissent

en beaucoup moins grande proportion à cause de la diminution de conductibilité qui résulte, pour le liquide qui les sépare, de l'interposition des diaphragmes. Dès lors, d'après la théorie que nous avons donnée, l'électricité libre de tous les autres couples diminue dans le même rapport que celle du couple que nous venons de considérer, de sorte que si d'une part les deux principes électriques accumulés aux deux pôles ont moins de facilité à se réunir, d'autre part ils sont développés en moindre quantité. On conçoit que lorsqu'il s'agit de la tension, cas dans lequel l'élément du temps n'entre pour rien, puisque le condensateur reste en contact avec le pôle aussi long-temps qu'on le veut, les deux effets que nous venons de signaler puissent se compenser; mais il ne peut en être de même pour les décompositions opérées par le courant et en général pour tous les effets dynamiques, car il n'y a pas de temps suffisant pour l'accumulation des deux principes électriques, et tout ce qui diminue la quantité d'électricité libre dégagée en un temps donné par chaque couple, et par conséquent aux deux pôles, doit diminuer l'intensité des effets produits par la circulation de cette électricité.

Le principe de la réunion des deux fluides électriques à travers la pile elle-même me paraît d'ailleurs découler forcément d'un fait palpable, celui de la constance de la tension électrique aux deux pôles. Car, sans cela, pourquoi cette tension aurait-elle une limite? L'action chimique qui agit sur les couples n'a-t-elle pas lieu sans interruption? Que deviennent donc les deux principes électriques, lorsqu'ils ne se neutralisent pas mutuellement à travers un conducteur qui réunit les deux pôles

de la pile ? il faut nécessairement qu'ils se réunissent à travers la pile en plus ou moins grande proportion suivant la conductibilité de cet appareil. Ce courant contraire, qui s'établit dans une pile dont les pôles sont isolés, est nécessairement égal au courant résultant des neutralisations électriques partielles qui ont lieu de couple à couple. Mais, dès que les pôles sont réunis par un conducteur quelconque, une portion plus ou moins grande de ce courant contraire passe à travers le conducteur nouveau, et il n'est pas même nécessaire, comme M. Marianini le suppose, que le conducteur conduise aussi bien que la pile, pour qu'une portion du courant y passe; car c'est une propriété bien connue du courant électrique, de toujours se répartir en plus ou moins forte proportion, à travers tous les conducteurs qui sont placés sur sa route, quelque différens qu'ils soient d'ailleurs les uns des autres, sous le rapport de la conductibilité électrique.

Enfin, c'est à ce contre-courant égal au courant direct, qu'on doit l'absence de décomposition dans le liquide qui sépare les couples d'une pile isolée. Ce contre-courant vient-il à diminuer ou à cesser, aussitôt cette décomposition s'opère, et on en a la preuve dans la vive action qu'on observe dans le liquide d'une pile quand les pôles sont réunis; action d'autant plus vive que le conducteur qui réunit les pôles est meilleur. On en a encore la preuve dans l'affaiblissement qu'éprouve la pile, et qui résulte de l'accumulation sur les plaques des couples, des élémens séparés par la décomposition; affaiblissement qui, d'après les propres observations de

M. Marianini, est aussi d'autant plus grand que le conducteur qui réunit les pôles est meilleur.

En réfléchissant sur les causes qui peuvent ainsi modifier la force dynamique de la pile, j'ai cherché en particulier à me rendre compte de l'influence qu'exercent sur les divers effets du courant les diaphragmes métalliques placés sur sa route, soit extérieurement à la pile, soit dans l'intérieur de la pile elle-même. J'ai essayé aussi d'apprécier quel était, sous ce rapport, l'effet de l'addition d'un plus ou moins grand nombre de couples, lorsqu'on a dépassé le nombre nécessaire pour que le courant préfère traverser le conducteur qui réunit les pôles, plutôt que la pile elle-même. Je vais rendre compte des divers résultats que j'ai obtenus sur les deux points que je viens de signaler; c'est par là que je terminerai ce Mémoire.

Le courant dont on se servit d'abord était produit par une pile composée de huit couples, de deux pieds carrés chacun, et chargée fortement avec un mélange de 40 parties d'eau, de deux d'acide sulfurique, et d'une d'acide nitrique. On fit passer ce courant à travers une certaine étendue d'acide nitrique concentré, qu'on pouvait séparer en deux ou plusieurs compartimens, au moyen de diaphragmes en platine; l'hélice du galvanomètre calorifique, soit du thermomètre métallique, était placée aussi dans le circuit. Voici les degrés de chaleur développés dans l'hélice par le passage du courant, selon qu'il avait été obligé de traverser un ou plusieurs diaphragmes de platine dans l'acide nitrique :

Première expérience.

Nombre des diaphragmes.	Dègrés centigrades du galvanomètre calorifique.
1	312°
2	170°
3	75°
4	12°
5	0°

Seconde expérience.

Nombre des diaphragmes.	Degrés centigrades du galvanomètre calorifique.
1	220°
2	100°
3	27°
4	5°
5	0°

Un grand nombre d'expériences semblables me montrèrent dans quelle proportion considérable l'intensité calorifique du courant diminuait, à mesure qu'on augmentait le nombre des diaphragmes de platine. Cependant j'avais choisi pour conducteur l'acide nitrique, qui est de tous les liquides celui qui conduit le mieux, et celui dont la conductibilité est la moins altérée par l'interposition des diaphragmes de platine.

En mettant dans le circuit, c'est-à-dire sur la route du courant, le galvanomètre chimique outre le calorifique, sans du reste rien changer à l'expérience, on obtint les résultats suivans :

Nombre des diaphragmes.	Galvanom. calorifique.	Galvanom. chimique.
0	38°	5″
1	3°	25″
2	0°	Nul effet.

Le nombre des secondes indique pour le galvanomètre chimique le temps qui est nécessaire pour obtenir une même quantité de gaz ; il est donc exactement inverse du pouvoir chimique du courant. — On voit, d'après l'expérience ci-dessus, que l'interposition d'un diaphragme de platine, qui réduisait à $\frac{1}{13}$ l'effet calorifique du courant, ne réduisait qu'à $\frac{1}{5}$ son effet chimique.

Je n'ai pas parlé dans les expériences qui précèdent des effets obtenus avec le galvanomètre magnétique ; le courant était en général trop fort pour que les résultats en fussent bien comparables ; d'ailleurs, j'ai déjà eu l'occasion d'en parler dans un précédent Mémoire. Je ne rapporterai pas non plus pour le moment les expériences que j'ai faites avec des piles composées d'un plus grand nombre de couples ; l'interposition des diaphragmes y était, comme on le conçoit, pour chaque espèce d'effet, proportionnellement beaucoup moins sensible. Je me borne maintenant à faire remarquer combien la plus légère modification apportée dans la conductibilité du corps et du système de corps interposé entre les pôles d'une pile, diminue la quantité d'électricité qui y circule dans un temps donné, surtout lorsque cette pile, étant fortement chargée et composée d'un petit nombre d'élémens à grande surface, est elle-même par conséquent un bon conducteur de l'électricité. Si l'effet est

moins sensible pour la puissance chimique que pour la puissance calorifique de la pile, cela tient à ce que l'effet chimique n'étant pas aussi instantané que l'effet calorifique, la rapidité avec laquelle le courant circule ne l'augmente pas dans la même proportion.

L'effet des diaphragmes interposés dans le liquide où plongent les élémens de deux couples successifs d'une pile, est tout-à-fait semblable à celui des diaphragmes interposés entre les pôles mêmes de la pile. C'est, comme nous l'avons fait voir, une conséquence de la théorie que nous avons exposée, et en particulier de l'égalité, je dirais même de l'identité qui existe entre les courans partiels de couple à couple et le courant total de la pile qui va d'un pôle à l'autre. Dans le nombre des expériences que j'ai faites sur ce point, je ne citerai que la suivante qui montre l'influence de la nature particulière des diaphragmes sur la puissance calorifique de la pile.

Une pile de sept élémens, zinc et cuivre, de quatre pouces carrés de surface chacun, chargée avec de l'eau pure mélangée avec $\frac{1}{10}$ d'acide nitrique en volume, donnait au galvanomètre calorifique (de Bréguet) 125°. Un diaphragme de *cuivre* interposé entre deux quelconques des couples réduisit l'effet à 70°; un diaphragme de *zinc* le réduisit à 100°. Une pile de vingt couples semblables aux précédens, mais moins fortement chargée, donnait 110° au même galvanomètre calorifique; un diaphragme de cuivre réduisit l'effet à 100°, un diaphragme de zinc ne produisit pas de diminution sensible.

Le peu de mots que nous venons de dire sur l'in-

fluence des diaphragmes en ce qui concerne la puissance dynamique de la pile, nous amènent à considérer sous ce rapport le nombre des couples dont une pile est composée. Nous avons vu qu'une surface de zinc et une surface de cuivre étant données avec un certain liquide, pour en former une pile, il faut, pour produire le maximum d'effet, en faire une pile d'un nombre de couples justement suffisant pour que la conductibilité de cette pile soit inférieure à celle du corps ou du système de corps qui est placé entre ses pôles. Mais on peut se demander ce qui arrivera si, sans rien changer à la surface des couples d'une semblable pile, on ajoute seulement un plus ou moins grand nombre de couples parfaitement semblables sous tous les rapports à ceux dont elle est déjà composée. Consultons d'abord l'expérience; la théorie viendra ensuite.

L'expérience nous apprend :

1° Qu'il y a pour tous les effets dynamiques de la pile (magnétiques, calorifiques et chimiques) une limite dans le nombre des couples qui produit les effets au plus haut degré d'intensité.

2° Que cette limite, soit le nombre des couples qui produit le maximum d'effet, varie avec la nature du conducteur placé entre les pôles et avec celle du liquide interposé entre les couples.

3° Que le nombre de couples qui produit le maximum d'effet, est d'autant moindre que le corps placé entre les pôles est meilleur conducteur, et que le liquide interposé entre les couples possède une moindre conductibilité, et surtout exerce une moindre action chimique sur les élémens attaquables de chaque couple.

4° Qu'il arrive souvent que, lorsqu'on a dépassé dans chaque cas le nombre de couples le plus favorable pour produire un certain effet, la diminution qui résulte pour l'intensité de cet effet de l'addition d'autres couples, cesse d'avoir lieu lorsqu'on en a ajouté un certain nombre, que l'effet redevient alors aussi intense que précédemment, pour diminuer une seconde fois de la même manière quand on continue à augmenter le nombre des couples.

5° Que ces alternatives de diminution et d'augmentation correspondant à un accroissement constamment progressif dans le nombre des couples, ne se font remarquer d'une manière bien prononcée que lorsque, par la nature du liquide dont elle est chargée, la pile ne produit pas des effets très énergiques.

6° Que, quelle que soit l'intensité absolue des effets produits par une pile, cette intensité diminue d'autant plus vite que le nombre des couples dont la pile se compose est plus considérable, lors du moins que le conducteur placé entre ses pôles est très bon, et que le liquide interposé entre ses couples exerce une très faible action chimique.

Dans le nombre assez considérable d'expériences qui m'ont conduit aux résultats que je viens d'énoncer, je citerai les suivantes :

	Nombre des couples.	Degrés du galvanom. calorifique.
Couples de zinc et cuivre de 4 pouces carrés de surface, chargés avec de l'eau légèrement acidulée.	20	65°
	15	50°
	10	40°
	5	40°
	3	43°
	2	35°
	1	25°
Couples de zinc et cuivre de 16 pouces carrés de surface, chargés avec de l'eau acidulée qui a déjà servi plusieurs fois, et qui par conséquent est plus saline qu'acide.	10	17°
	20	17°
	40	10°
	60	25°
	120	20°
Couples semblables aux précédens, mais chargés avec une solution encore moins acide.	10	12°
	20	14°
	30	15°
	40	6°
	50	7 à 8°
	60	9°
	80	10°
	90	11°
	100	8 à 9°
	120	7°

		Nombre de secondes nécessaires pour obtenir au galvanom. chimique le même volume de gaz.
Couples semblables aux précédens.	60	75″
	120	32″
	180	43″

	Nombre des couples.	Nombre de secondes nécessaires pour obtenir au galvanom. chimique le même volume de gaz.
Dans une autre expérience.	10	66″
	20	25″
	30	22″
	40	17″
	60	14″
	80	13″
	100	12″
	120	15″

Avec le double galvanomètre magnétique je trouvai, en me servant de couples semblables aux précédens et chargés du même liquide, que 2 couples, 24 couples et 120 couples développaient des courans parfaitement égaux ; les courans les plus forts étaient ceux auxquels donnaient naissance 14 couples ou 70 couples.

Pour montrer l'influence de la durée de l'effet sur son intensité, je citerai encore quelques expériences faites avec des couples de quatre pouces carrés de surface seulement, mais chargés avec une solution assez forte d'acide nitrique :

2 coupl. donnèr.	au premier instant	215° au galv. cal.
	au bout de 5 min.	100°
	au bout de 10 min.	80°
4 coupl. donnèr.	au premier instant	300°
	au bout de 5 min.	160°
	au bout de 15 min.	100°

6 couples donnèrent au premier instant près de 500°, mais l'effet diminua très rapidement.

Dans ces expériences l'eau acidulée et les couples n'avaient jamais servi ; mais, après en avoir fait usage un certain nombre de fois et à des intervalles de temps considérables (plusieurs jours), on trouva que la différence d'effet résultant du nombre plus ou moins grand des couples diminuait sensiblement, et que même le plus petit nombre finissait par produire un effet plus intense que le plus grand. Ainsi on avait obtenu les résultats suivans dans les premières expériences :

Nombre des couples.	Degrés du galvanomètre calorifique.
2	53°
4	75°
6	97°
8	175°

Dans les dernières expériences on trouva : { avec 2 couples, 11 à 12° ; avec 6 couples, 5 à 6° }

Voici d'autres expériences faites lorsque la solution n'était plus que très légèrement acide :

Au premier instant de l'immersion deux couples donnèrent 50°, mais au bout d'une minute leur effet calorifique fut réduit à 30°; 14 couples parfaitement semblables donnèrent au premier instant 35°, au bout d'une minute leur effet calorifique fut réduit à 10°; plus tard, lorsque la solution eut perdu presque toute son acidité, on observa que 2, 4, 8 et 16 couples donnaient à peu près tous au premier instant 20°, mais que cet effet éprouvait une diminution d'autant plus grande et d'autant plus prompte que le nombre des couples était plus considérable. J'omets, pour ne pas alonger inutilement, plusieurs expériences et notamment celles que

j'ai faites en mettant en même temps dans le circuit les trois galvanomètres calorifique, chimique et magnétique placés à la suite les uns des autres, de manière que le courant pût les traverser successivement. Cette dernière catégorie de résultats se rapporte à un sujet sur lequel je reviendrai dans un autre travail, savoir, la modification dans ses propriétés diverses que le courant éprouve par son passage à travers différens conducteurs.

Je me bornerai encore à citer un fait de quelque importance, c'est qu'au moyen d'un galvanomètre magnétique très sensible, je me suis assuré qu'en se servant de couples de zinc et cuivre qui n'avaient jamais servi et qui étaient plongés dans de l'eau pure, le maximum d'effet était obtenu avec deux, avec quatre et avec huit couples. Les couples avaient chacun un pouce carré de surface.

Les expériences que je viens de rapporter me paraissent suffisantes pour justifier les conséquences que j'en ai déduites et que j'ai énoncées en commençant. Il ne me reste plus qu'à montrer comment elles se concilient avec la théorie que j'ai donnée de la pile.

L'un des principes sur lesquels cette théorie est fondée est la neutralisation qui s'opère, par l'intermédiaire du liquide dans lequel plongent le zinc d'un couple et le cuivre du suivant, des deux fluides électriques contraires développés dans chacun de ces couples. Nous avons vu en outre qu'il faut que le nombre des couples soit suffisant pour que la pile conduise moins bien l'électricité que le corps interposé entre ses pôles. Maintenant on se demande comment, lorsqu'on a atteint ce nombre, l'addition de nouveaux couples peut diminuer l'énergie

de la pile ; on conçoit à la rigueur qu'elle ne l'augmente pas, mais on ne voit pas au premier moment pourquoi elle la diminue. L'examen des circonstances qui accompagnent les expériences que nous avons rapportées plus haut nous fournira la réponse à la question que nous venons de poser.

Lorsque l'action chimique qui s'exerce à la surface des métaux oxidables des couples est vive et prompte, elle développe dans chaque couple des quantités d'électricité assez considérables pour qu'on puisse les regarder comme sensiblement égales dans le même temps, vu que les petites différences qui existent entre elles disparaissent quand on les compare à ces quantités absolues elles-mêmes. Il en résulte donc que tous les couples étant à peu près de même force, ce ne sera pas un nombre plus considérable de ces couples qui pourra rien changer à la quantité d'électricité qui circule dans un temps donné entre les pôles de la pile. Hors ce cas, qui ne se présente que rarement, l'action chimique, surtout lorsqu'elle est faible, ne peut pas être regardée comme développant dans le même instant sur tous les couples des quantités exactement égales d'électricité, et les différences sont d'autant plus sensibles que la quantité absolue d'électricité développée est moindre. Or, comme nous l'avons vu, la quantité d'électricité en circulation dans chaque couple et entre les pôles de la pile, est déterminée par celle que dégage le couple le plus faible. Il en résulte que, si dans chaque instant successif les différens couples ne dégagent pas la même quantité d'électricité, ce sera toujours, dans chacun de ces instans, le plus faible (tantôt l'un, tantôt l'autre) qui déterminera l'état élec-

jours moins sensible, à mesure que le nombre des couples s'accroît; c'est une conséquence des lois relatives au passage de l'électricité à travers les diaphragmes métalliques placés dans des conducteurs liquides. Ainsi, si l'on ne considère l'influence du nombre des couples que sous ce rapport, on doit admettre qu'à mesure que ce nombre augmente, la proportion des deux principes électriques qui se réunit à travers la pile va en diminuant, et que par conséquent celle qui se réunit à travers le conducteur placé entre les pôles va en augmentant; mais en même temps il résulte des lois relatives à la propagation de l'électricité, que la diminution d'une part, et l'augmentation qui lui correspond d'autre part, déjà très sensibles lorsque le nombre des couples est petit, le sont beaucoup plus lorsque le nombre en est considérable.

D'un autre côté le nombre des couples, lorsque l'action chimique est faible, occasione une diminution dans la quantité d'électricité qui circule entre les pôles dans un temps donné; c'est ce que nous avons fait voir il y a un instant. Ainsi sous un rapport, le nombre des couples augmente cette électricité, tandis que sous un autre, il la diminue; cette augmentation et cette diminution ne sont point dans le même rapport avec le nombre des couples, et elles ne sont pas même, chacune séparément, dans un rapport constant avec ce nombre. On conçoit donc qu'il peut arriver facilement que, tandis que pour un certain nombre de couples c'est l'augmentation qui l'emporte sur la diminution, ce soit au contraire pour un nombre plus petit ou plus grand, la diminution qui l'emporte sur l'augmentation. Dès lors les

alternatives, dans l'intensité des effets, deviennent une conséquence de l'opposition de ces deux causes agissant en sens contraire, avec des énergies qui ne sont soumises à aucune loi régulière; et le nombre de couples qui correspond à chacune de ces alternatives doit, dans chaque cas particulier, dépendre d'une foule de circonstances variables, telles que celle qui tiennent à la nature des couples, à leur étendue, au degré d'acidité et de conductibilité du liquide employé, etc. Or, c'est exactement ce que l'expérience nous apprend; car dans les nombreux résultats que j'ai réunis sur ce point, et dont quelques uns ont été rapportés plus haut, je n'ai jamais trouvé deux cas dans lesquels le même nombre de couples correspondît aux mêmes alternatives d'effets forts et faibles; cela vient de ce qu'il est réellement impossible de replacer deux fois ces couples dans des circonstances parfaitement semblables sous tous les rapports.

Résumé.

Nous terminerons cette troisième partie en résumant les principaux résultats auxquels nous avons été conduits dans ce Mémoire.

1° Nous avons cherché à corroborer par de nouveaux faits, et en répondant à quelques objections, les conséquences que nous avions tirées des deux premières parties de ce Mémoire, relativement à la nécessité d'une action chimique pour la production de l'électricité voltaïque, et à l'impossibilité de développer l'électricité par le simple contact.

2° Nous avons exposé les principes qui nous sem-

blent pouvoir rendre compte d'une manière complète de toutes les circonstances qui accompagnent la production de l'électricité voltaïque, et des anomalies apparentes que présente quelquefois le mode de développement de cette électricité.

3° Abordant la théorie même de la pile, nous avons montré comment, au moyen des principes exposés, on peut expliquer par les neutralisations des électricités libres qui ont lieu de couple à couple, la production de l'électricité par cet appareil, et les divers caractères que présente ce mode de production.

4° Après avoir décrit les appareils qui nous ont servi à étudier et à mesurer les divers effets de la pile, nous avons passé à l'étude de ces effets, en distinguant les effets de tension et les effets dynamiques, ou de courant.

5° L'étude que nous avons faite de ces effets conduit à reconnaître que la quantité d'électricité accumulée aux pôles sous forme de tension, est d'autant plus grande que les deux principes électriques ont moins de facilité à se réunir à travers la pile elle-même, et que par conséquent cette pile renferme un plus grand nombre de couples. De même il faut, pour les effets dynamiques, que la pile soit assez peu conductrice, et renferme par conséquent un nombre suffisant de couples pour que les deux principes électriques se réunissent en plus grande proportion par l'intermédiaire des conducteurs placés entre ses pôles, qu'à travers la pile elle-même.

6° Nous avons vu que la quantité d'électricité libre, dégagée dans un temps donné sur chaque couple, n'exerce pas d'influence sensible sur la tension des pôles d'une

pile, vu que ce genre d'effet n'est pas instantané, tandis qu'elle en exerce une très grande sur l'intensité des effets dynamiques, et d'autant plus grande que les conducteurs interposés entre les p les sont meilleurs; nous en avons déduit quelques conséquences pratiques sur la construction la plus avantageuse d'une pile voltaïque dans chaque cas particulier.

7° L'examen que nous avons fait de l'influence des diaphragmes métalliques homogènes, placés soit sur la route du courant entre les pôles d'une pile, soit dans l'intérieur même de la pile, nous a fait voir que cette influence était très différente suivant la nature des conducteurs placés entre les pôles, et pouvait s'expliquer par une altération plus ou moins grande dans la conductibilité des conducteurs homogènes dans lesquels les diaphragmes sont placés.

8° En cherchant à apprécier dans toute son étendue l'influence du nombre des couples, nous avons été conduits à reconnaître que ce nombre, tantôt augmente, tantôt diminue l'intensité des effets d'une pile, et que ces variations dépendent de plusieurs circonstances tenant les unes à la pile, les autres à la nature des conducteurs interposés entre les piles. Nous avons montré par l'étude détaillée de ces circonstances, que les phénomènes auxquels elles donnent naissance, sont une conséquence de la théorie chimique de la pile, telle que nous l'avons exposée.

Identité de l'Acide Équisétique de M. Braconnot avec l'Acide Maléique; Examen de quelques Maléates;

PAR M. V. REGNAULT, A. INGÉNIEUR DES MINES.

M. Braconnot, en soumettant à l'analyse les diverses espèces de prêles, a trouvé dans l'une de ces plantes, l'*equisetum fluviatile*, un acide qui, par tous ses caractères chimiques, lui a paru nouveau et auquel il a donné le nom d'*acide équisétique*. Cet acide n'ayant jamais *été* soumis à des recherches analytiques suivies, j'ai entrepris de l'examiner dans l'espoir de le ramener à un des acides connus actuellement.

L'*equisetum fluviatile* est assez rare dans les environs de Lyon, et je n'ai pu m'en procurer que de très petites quantités. Une autre espèce de prêles, l'*equisetum limosum*, y est au contraire fort abondante dans tous les lieux boisés et humides. C'est cette espèce qui m'a fourni l'acide équisétique sur lequel j'ai opéré; au reste, je ferai voir que cet acide est identique avec celui de la prêle fluviatile.

Voici le procédé que j'ai suivi pour préparer l'acide équisétique :

Les tiges fraîches de l'*equisetum limosum*, cueillies au moment de la floraison, ont été hachées, puis pilées avec de l'eau dans un mortier. Le suc a été exprimé au moyen d'une petite presse. Il était d'un vert d'herbe un peu visqueux. En le faisant bouillir pendant une demi-heure,

on a déterminé ainsi la coagulation d'une matière albumineuse verte et la liqueur est devenue très claire et a passé facilement à travers le filtre. Cette liqueur filtrée manifestait une légère réaction acide, elle a été sursaturée avec du carbonate de soude, puis on y a versé de l'acétate de baryte, qui a donné un abondant précipité de sulfate et de phosphate de baryte. Ce précipité a été séparé sur un filtre. On a versé ensuite dans la liqueur un excès d'acétate de plomb qui a donné un précipité extrêmement abondant, un peu jaunâtre, d'équisétate de plomb. Cet équisétate de plomb impur a été décomposé par l'hydrogène sulfuré et la liqueur acide mise en digestion à chaud avec du noir animal pour enlever la matière colorante. La dissolution décolorée a été chauffée avec de la craie pour former de l'équisétate de chaux, qu'on a décomposé ensuite par un excès de carbonate d'ammoniaque : cette dernière opération avait pour but de séparer complétement les dernières traces d'acide phosphorique, qui sont toujours fort difficiles à séparer des acides végétaux. Enfin la dissolution d'équisétate d'ammoniaque a été précipitée par de l'acétate de plomb et l'équisétate de plomb décomposé par l'hydrogène sulfuré, qui a donné une dissolution tout-à-fait incolore d'acide équisétique.

Cette dissolution évaporée à sec a laissé une masse cristalline fortement acide. Cette masse a été reprise par l'éther qui a dissous promptement tout l'acide libre, et a laissé une quantité assez considérable d'équisétate acide de magnésie. Ce dernier sel n'aurait été séparé que très imparfaitement par l'alcool. En le décomposant à chaud par un excès de carbonate de soude, on peut en retirer une nouvelle quantité d'acide équisétique.

La dissolution éthérée évaporée à sec a été reprise par l'eau et la nouvelle dissolution aqueuse concentrée, puis évaporée dans le vide. L'acide ne commença à cristalliser que quand la liqueur fut devenue sirupeuse; il formait à la surface des croûtes cristallines qu'il fallait briser pour hâter l'évaporation; bientôt la liqueur se prit en masse, sans donner de cristaux bien déterminables.

L'acide équisétique a une saveur franchement acide, mais laissant ensuite un goût désagréable dans la bouche. Il est très soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Il cristallise en petites houppes formées par des prismes très fins accolés. Soumis à l'action de la chaleur, il fond d'abord, puis se volatilise complétement sans décomposition, quand on opère à une chaleur modérée.

La composition de l'acide équisétique a été déterminée au moyen de l'équisétate d'argent. Cet équisétate a été préparé en versant une dissolution de nitrate d'argent dans une dissolution neutre d'équisétate d'ammoniaque. Il se présente sous la forme d'un précipité blanc caillebotté ressemblant parfaitement au chlorure d'argent fraîchement précipité. Il se dissout facilement dans une liqueur acide. L'équisétate d'argent a été desséché à 100° dans un courant d'air sec.

La détermination de l'oxide d'argent dans l'équisétate d'argent exige quelques précautions : en effet ce sel étant soumis à l'action de la chaleur se décompose tout d'un coup à une assez basse température avec une petite explosion, et il est difficile d'éviter une perte pendant cette déflagration. Cependant en opérant sur de petites quantités de matière et dans des vases un peu grands et couverts, on peut arriver à des résultats assez exacts.

I. 0,4725 d'équisétate d'argent ont donné 0,3070 d'argent métallique, correspondant à oxide d'argent 0,3297.

II. 0,598 ont donné 0,385 d'argent métallique, correspondant à oxide d'argent 0,41349.

Cependant, comme je craignais que dans ces analyses il n'y eût eu un peu de matière entraînée par la grande quantité de gaz qui se développe tout d'un coup au moment de la déflagration, j'ai dosé l'argent d'une autre manière en transformant l'équisétate d'argent en chlorure, et lavant par décantation pour enlever les matières organiques.

III. 0, 570 d'équisétate d'argent ont donné ainsi 0,490 de chlorure d'argent fondu correspondant à oxide d'argent 0,39643.

IV. 1,363 ont donné 1,164 de chlorure d'argent, d'où oxide d'argent 0,94171.

100 parties d'équisétate d'argent renferment donc d'après ces analyses :

	I.	II.	III.	IV.
Oxide d'argent...	69,777	69,146	69,549	69,091
Moyenne.......	69,391			

D'un autre côté :

I. 1,437 d'équisétate d'argent ont donné 0,099 d'eau et 0,739 d'acide carbonique.

II. 1,087 ont donné 0,075 d'eau et 0,576 d'acide carbonique.

III. 1,173 ont donné 0,092 d'eau et 0,621 d'acide carbonique.

On déduit de là :

	I.	II.	III.
Hydrogène	0,765	0,766	0,871
Carbone	14,220	14,652	14,639
Oxigène...........	15,624	15,191	15,099
Oxide d'argent.....	69,391	69,391	69,391
	100	100	100

Ces nombres s'accordent aussi bien qu'on peut le désirer, avec ceux que donnent le maléate et le paramaléate d'argent. En effet ces derniers sels sont composés de la manière suivante :

2 at.	Hydrogène.....	12,48	0,603
4	Carbone........	305,76	14,772
3	Oxigène.......	300,00	14,494
1	Oxide d'argent..	1451,60	70,131
		2069,84	100

La composition de l'acide équisétique cristallisé correspond aussi parfaitement à celle de l'acide maléique. En effet :

0,495 d'acide équisétique cristallisé, desséché dans l'air sec, ont donné 0,180 d'eau et 0,740 d'acide carbonique ; d'où l'on tire pour la composition de l'acide :

Hydrogène.....	4,040
Carbone.......	41,338
Oxigène.......	54,622
	100

La composition de l'acide maléique cristallisé est :

4 at.	Hydrogène...	24,96	3,416
4	Carbone.....	305,75	41,843
4	Oxigène.....	400,00	54,741
$C^4 H^2 O^3 + H^2 O$	=	730,71	100

D'ailleurs l'acide équisétique est très soluble dans l'eau et se distingue par cela de l'acide paramaléique ; ainsi, d'après ce qui précède, il ne peut rester aucun doute sur l'identité de l'acide extrait de l'*equisetum limosum* avec l'acide maléique.

Reste maintenant à faire voir que l'acide extrait de l'*equisetum limosum* est bien le même que celui trouvé par M. Braconnot dans l'*equisetum fluviatile*. J'ai traité la petite quantité de cette dernière plante que j'ai pu me procurer par la même série d'opérations que j'avais suivie pour extraire l'acide de l'*equisetum limosum*. J'ai obtenu un acide identique par ses propriétés extérieures avec le premier. Cet acide transformé en sel d'argent a donné les résultats suivans :

0,849 de sel d'argent ont donné 0,545 d'argent métallique correspondant à oxide d'argent 0,58532.

1,486 ont donné 0,103 d'eau et 0,805 d'acide carbonique.

D'où l'on tire pour la composition du sel :

Hydrogène.......	0,770
Carbone.........	14,978
Oxigène.........	15,310
Oxide d'argent....	68,942
	100

Cette analyse s'accorde avec les précédentes ; ainsi il

est démontré que l'acide équisétique de M. Braconnot n'est autre chose que l'acide maléique, et que cet acide se trouve dans d'autres espèces de prêles que dans le prêle fluviatile. Ces plantes renferment même une quantité assez considérable d'acide maléique pour qu'il y ait peut-être avantage à s'en servir pour la préparation de cet acide.

Les deux acides pyrogénés que donne l'acide malique, soumis à l'action de la chaleur, se trouvent donc tous deux dans le règne organique; car l'acide paramaléique a été indiqué dernièrement par MM. Winckler et Demarçay dans la *fumaria officinalis*. Il est très probable que l'on rencontrera dans la nature d'autres acides pyrogénés et que ces derniers ne doivent pas être considérés comme formant une classe à part qui ne puisse être produite que par la distillation sèche.

J'ai employé la quantité d'acide maléique qui me restait à examiner quelques maléates peu étudiés jusqu'à présent.

Maléate d'ammoniaque. Je n'ai pu parvenir à obtenir le maléate d'ammoniaque cristallisé. De l'acide maléique bien pur a été sursaturé avec de l'ammoniaque et la dissolution évaporée dans le vide sur de l'acide sulfurique concentré. La liqueur s'est réduite à un sirop extrêmement épais, manifestant une légère réaction acide, sans donner de cristaux ; il paraît d'après cela que le maléate d'ammoniaque est incristallisable.

Maléate de baryte. Si l'on verse de l'eau de baryte saturée dans une dissolution un peu concentrée d'acide maléique, il se forme un léger précipité qui se redissout tant que la liqueur est acide. Quand elle est devenue neutre, le précipité n'est encore que très peu abondant;

mais au bout de quelques minutes, la liqueur se prend complétement en une masse gélatineuse blanche, tremblante, ressemblant tout-à-fait à de l'alumine gélatineuse. Cette masse se laisse facilement exprimer et diminue alors considérablement de volume; quand elle est devenue sèche, on voit qu'elle est formée entièrement de très petites paillettes cristallines. On obtient ces mêmes paillettes, mais plus développées, quand on évapore lentement une dissolution de maléate de baryte.

Le maléate de baryte est peu soluble dans l'eau, 100 parties d'eau à 20° en dissolvent 1,17.

1,480 maléate de baryte séché à l'air ont été chauffés à 150° dans un courant d'air sec, et ont perdu 0,108 d'eau, ce qui correspond à 7,297 pour 100.

0,476 maléate de baryte séché à 150° ont donné 0,435 de sulfate de baryte, d'où baryte pour 100 — 59,954.

Ces nombres conduisent à la formule :

1 at.	Baryte........	956,88	60,749	100
1	Acide maléique..	618,24	39,251	
1 at.	Maléate sec.....	1575,12	93,335	
1	Eau...........	112,48	6,665	
1	Maléate cristallisé	1687,60	100	

Maléate d'argent. Le maléate d'argent est légèrement soluble dans l'eau; il forme un précipité caillebotté blanc. Ce précipité bien séché à l'air ne perd rien par la dessication à 120°; ainsi ce sel est anhydre. Soumis à l'action de la chaleur, il se décompose tout d'un coup avec une petite explosion à une température fort peu élevée et se transforme en une matière d'un gris foncé, très homogène et présentant un éclat métallique prononcé; il se

développe en même temps une grande quantité de gaz complétement absorbable par la potasse; c'est de l'acide carbonique, et les parois du vase dans lequel se fait la décomposition se recouvrent de petites gouttelettes jaunâtres cristallisant dans quelques endroits, solubles dans l'eau, et manifestant alors une réaction fortement acide. C'est évidemment un acide pyrogéné sali par une petite quantité de matière empyreumatique. Cet acide dissous dans l'eau a donné un précipité floconneux abondant par l'acétate de plomb; mais je n'en ai obtenu qu'une trop petite quantité pour pouvoir l'examiner.

Différentes portions de maléate d'argent ont été chauffées au bain d'huile, l'explosion a toujours eu lieu entre 148 et 150°.

Le résidu métallique obtenu doit toujours être lavé avec de l'eau rendue alcaline pour enlever un peu d'acide pyrogéné adhérent et de matière empyreumatique; il est même bon de le laver successivement avec de l'eau acidulée d'acide hydrochlorique, puis avec de l'eau rendue alcaline par de l'ammoniaque. On enlève ainsi quelquefois une très petite quantité d'argent qui restait probablement à l'état de maléate non décomposé. Ce résidu métallique est d'ailleurs, après ce traitement, complétement inaltérable par l'acide hydrochlorique étendu et par la dissolution de carbonate de potasse, même à la température de l'ébullition. L'acide nitrique l'attaque avec dégagement de gaz nitreux et il reste une matière floconneuse noire. D'après cela ce résidu ne peut être qu'un carbure d'argent.

I. 0,938 de ce carbure lavé à la potasse ont donné 0,850 d'argent métallique.

II. 0,738 obtenus dans une autre opération, lavés

successivement à l'alcool, à l'acide hydrochlorique, puis à l'ammoniaque, ont donné 0,648 d'argent métallique.

III. 0,409 obtenus dans une troisième opération et traités comme le précédent ont donné 0,368 d'argent.

On déduit de là :

	I.	II.	III.
Argent.....	90,618	89,627	89,976
Carbone	9,382	10,373	10,024
	100	100	100

Ce carbure d'argent paraît, d'après cela, bien défini et identique avec celui que M. Berzélius a obtenu dernièrement en soumettant la dissolution du pyruvate d'argent à une ébullition prolongée.

Le carbure de M. Berzélius était composé de :

1 at.	Argent.....	89,82
2	Carbone....	10,18
		100

Ainsi le maléate d'argent soumis à l'action de la chaleur se décompose brusquement à la température de 148°, dégage de l'acide carbonique, un acide pyrogéné, et il reste un carbure d'argent formé de 1 atome d'argent et 2 atomes carbone.

Analyse d'un Phosphate double de Plomb et de Chaux;

PAR G. BARRUEL.

Ce minéral a été trouvé par M. J. Danhauser qui le découvrit en même temps que le plomb gomme et la

drélite dans la mine de la Nussière près Beaujeu, département du Rhône : à ses caractères extérieurs, il crut que ce devait être une substance nouvelle, et lui assigna le nom de *nussiérite*, dans le cas où un examen plus approfondi viendrait confirmer son opinion.

La nussiérite est tantôt en cristaux rhomboédriques, très obtus, presque lenticulaires, tantôt mamelonnée ; la cassure est un peu esquilleuse, son éclat est gras et faible ; sa couleur jaune, verdâtre ou grisâtre ; sa poussière est d'un blanc jaunâtre, sa dureté un peu plus grande que celle du plomb phosphaté qu'elle raye difficilement.

Sa pesanteur spécifique à + 15° est de 5,0415. Chauffée dans un tube elle ne donne pas d'eau ; chauffée au rouge elle ne perd rien ; au chalumeau, sur un charbon, elle donne un globule d'émail blanchâtre hérissé de pointes ; avec le borax, un verre jaunâtre ; elle se dissout facilement dans l'acide nitrique sans effervescence.

L'analyse que j'ai faite n'a été pratiquée que sur la variété mamelonnée, les autres échantillons étant fort rares ; elle repose sur un quartz hyalin qui a certainement fourni l'acide silicique de l'analyse.

Acide silicique en petits grains transparens, gangue	0,0720		
Chlorure de plomb	0,0765	Oxigène.	
Oxide de plomb	0,4650	0,0330	0,0675
Chaux	0,1230	0,0345	
Protoxide de fer	0,0244	0,0055	
Acide phosphorique	0,1980	0,1110	
Acide arsénique	0,0406	0,0141	
	0,9995		

L'oxigène se trouve réparti de telle manière que celui

des oxides de plomb et de calcium est, en somme, à celui de l'acide phosphorique :: 3 : 5, et l'oxigène de l'oxide de fer, à celui de l'acide arsénique :: 2 : 5. On peut donc regarder ce minéral comme composé de :

Silice accidentelle......	0,0720	
Chlorure de plomb....	0,0765	$= (\ddot{\underline{Cl}}\,Pb^3)$
Phosphate de plomb..	0,5640	$= 7\,(\dddot{\underline{P}}\,Pb^3)$
Phosphate de chaux..	0,2220	$= 7\,(\dddot{\underline{P}}\,Ca^3)$
Arséniate de fer......	0,0650	$= 2\,(\dddot{\underline{As}}\,Fe^2)$

Ou même si l'on supposait le chlorure de plomb et l'arséniate de fer comme non essentiels $(\dddot{\underline{P}}\,Pb^3) + (\dddot{\underline{P}}\,Ca^3)$.

On rencontre souvent des phosphates de plomb contenant du phosphate de chaux. M. Berthier, dans son savant traité d'analyse par la voie sèche, en cite plusieurs dont la densité varie de 6,092 à 7 et qui renferment de 0,111 à seulement 0,007 de phosphate de chaux. C'est la différence notable que présente la hussiérite qui m'a engagé à vous prier, Monsieur, d'insérer cette note dans les Annales.

Extrait d'un Mémoire de M. Théodore de Saussure sur l'Emploi du Plomb pour l'Eudiométrie.

On sait que la grenaille de plomb mouillée et agitée avec de l'air, en absorbe l'oxigène à la température at-

mosphérique. C'est cette propriété que M. de Saussure a mise à profit pour l'analyse de l'air. Il prend un matras d'une capacité de 150 à 250 centimètres cubes, fermé hermétiquement par un bouchon en métal qui se visse sur une douille scellée à l'extrémité du col du matras. La grenaille de plomb doit contenir 80 à 100 grains au gramme; son poids est à peu près le cinquième de celui de l'eau que contient le matras. L'eau destinée à mouiller la grenaille de plomb doit être égale au dix-septième de son poids. Une quantité plus grande ou plus petite retarderait l'oxidation; trois heures d'une agitation soutenue suffisent pour enlever à l'air tout son oxigène. M. de Saussure mesure la quantité d'oxigène absorbée par le poids de l'eau que la pression atmosphérique fait rentrer dans le ballon. On conçoit la difficulté du procédé, mais elle n'est rien dans les mains d'un aussi habile expérimentateur. M. de Saussure, tout en convenant qu'il n'est pas commode pour l'usage ordinaire, le trouve plus exact que l'eudiomètre à gaz hydrogène, ou que ceux à phosphore et à sulfure. Il rappelle que MM. de Humboldt et Gay-Lussac avaient trouvé 21,0 d'oxigène dans l'air; Dalton, 20,7 ou 20,8; Henri, 20 à 21; Thomson, 20,0. M. de Saussure prétend qu'en ajoutant à l'air son volume d'hydrogène, dans l'eudiomètre de Volta, ainsi que l'ont pratiqué MM. de Humboldt et Gay-Lussac, on trouve dans l'air 21 centièmes d'oxigène; mais qu'avec la moitié de son volume d'hydrogène, on n'obtient que 20,6 d'oxigène. Si cette observation était exacte, elle condamnerait le procédé de Volta, ou au moins en diminuerait beaucoup le mérite; car quelle confiance pourrait-on accorder à un procédé qui donnerait des résultats différens suivant les propor-

tions? Il est vrai que MM. de Humboldt et Gay-Lussac, dans leur Mémoire sur l'analyse de l'air atmosphérique, ont reconnu que lorsque l'hydrogène fait seulement les six centièmes du volume de l'air, il n'y a plus du tout inflammation dans le mélange par l'étincelle électrique, et que même, à partir des proportions de 100 d'hydrogène et 900 d'oxigène, la combustion de l'hydrogène n'est plus complète; mais jusqu'à cette limite, ils avaient trouvé que l'absorption était constante.

M. de Saussure a reconnu que le plomb enlève tout l'oxigène à l'air et lui fait éprouver une diminution de volume de 21,05; mais comme le plomb absorbe en même temps l'acide carbonique de l'air, dont la proportion, d'après des expériences nombreuses de M. de Saussure, est de 0,0004; il s'ensuit que la proportion d'oxigène corrigée, est de 21,01 pour cent d'air.

Observation du rédacteur.

Je profite de cette occasion pour annoncer un procédé eudiométrique qui me paraît se recommander par sa simplicité et son exactitude. Ce procédé consiste à faire absorber l'oxigène de l'air par une lame de cuivre, mouillée d'acide sulfurique, d'acide hydrochlorique ou d'acide acétique; d'autres métaux peuvent également être employés. L'absorption de l'oxigène est complète en quelques heures, surtout en ayant soin de renouveler de temps en temps l'acide à la surface du métal. Les résultats sont parfaitement comparables et très peu variables. Je compte publier bientôt la description de ce nouveau procédé eudiométrique, et en faire l'application à l'analyse de l'air. G.-L.

Note sur une Concrétion formée dans le Ventricule droit du Cerveau d'un Cheval;

PAR J.-L. LASSAIGNE.

L'on a déjà des exemples de concrétions développées soit dans la masse cérébrale, soit dans les ventricules ou le plexus choroïde de cet organe, et ces observations ont été tour-à-tour faites dans l'espèce humaine et dans quelques espèces d'animaux domestiques. L'analyse de ces concrétions a même prouvé qu'elles étaient formées le plus ordinairement par de la *cholestérine* mêlée d'*albumine coagulée* et *de sels calcaires*.

La nouvelle concrétion que nous avons mise sous les yeux de la Société de Chimie médicale, dans la séance du 6 juin dernier, était remarquable par son volume qui égalait celui d'un gros œuf de poule, et surtout son poids de 54 grammes, qui formait environ la dixième partie de la masse totale des deux lobes cérébraux. Cette concrétion était logée dans le ventricule droit du cerveau d'un vieux cheval, qui n'avait rien offert de remarquable pendant toute la durée de son service : une autre petite concrétion de la grosseur d'une amande s'était développée dans le ventricule gauche. Ces deux concrétions, trouvées sur le même animal, avaient la même structure; elles présentaient une masse ovoïde, enkystée, formée par l'agglomération d'une multitude de petits corps blanchâtres, lenticulaires, nacrés, et doux au toucher; une sérosité roussâtre, alcaline, tenant en suspension de petites lames transparentes, micacées, en découlait par la pression après l'avoir fendue par la moitié.

Une portion de cette concrétion mise en ébullition avec de l'alcool à 38° fut en partie dissoute, et la liqueur alcoolique a déposé en refroidissant des lames blanches et nacrées, analogues à la cholestérine biliaire. L'examen ultérieur qui en a été fait a prouvé que la substance qui composait ces lames était identique avec elle par sa fusibilité à + 136°, sa solubilité dans l'éther, son insolubilité dans les solutions alcalines, sa coloration en rouge par l'acide sulfurique concentré et sa transformation en acide cholestérique par l'action de l'acide nitrique bouillant. Le poids de cette cholestérine formait les $\frac{58}{100}$ de la concrétion; quant au résidu insoluble dans l'alcool, les acides faibles en ont extrait $\frac{2}{100}$ de sous-phosphate de chaux qu'on en a séparé par leur saturation; enfin il est resté une matière membraniforme mêlée de flocons blanchâtres, qui jouissaient de tous les caractères de l'albumine coagulée.

Des essais rapportés ci-dessus, il résulte que cette concrétion cérébrale du cheval était composée de:

Cholestérine	58,0
Matière membraniforme et albumineuse...	39,5
Sous-phosphate de chaux..............	2,5
	100,0

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES

JOURS.	9 heures du matin. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Midi. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	3 heures du soir. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	9 heures du soir. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Thermomètre. maxim.	minim.	ÉTAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
1	751,91	+15,8		751,53	+19,0		751,31	+20,6		751,48	+16,5		+21,5	+10,6	Très nuageux.	O.
2	749,33	+17,4		748,66	+20,9		747,82	+17,0		747,26	+14,7		+21,7	+11,8	Couvert.	S. O.
3	750,69	+17,6		750,17	+20,5		750,09	+17,7		750,35	+14,7		+20,9	+12,9	Très nuageux.	S. O.
4	751,24	+16,8		750,47	+19,9		750,20	+15,8		751,32	+14,6		+21,9	+12,1	Eclaircies.	S. O.
5	753,55	+16,1		753,98	+17,2		754,57	+16,2		756,53	+14,8		+18,0	+12,6	Eclaircies.	O.
6	759,63	+14,6		759,68	+17,1		759,27	+18,0		759,01	+15,0		+19,0	+ 9,9	Très nuageux.	O.
7	756,76	+19,2		755,77	+20,5		754,69	+20,9		752,93	+14,6		+21,1	+11,1	Eclaircies.	S. O.
8	750,25	+19,4		749,36	+22,6		749,41	+18,8		750,50	+14,8		+22,3	+13,8	Très-nuageux.	O. S. O.
9	754,05	+17,0		754,96	+20,5		755,05	+19,9		756,22	+16,2		+21,9	+12,3	Très nuageux.	S. O.
10	756,75	+21,0		756,53	+23,2		755,42	+23,5		753,50	+19,2		+24,7	+12,0	Très nuageux,	S. S. O.
11	752,48	+23,0		751,24	+25,1		752,93	+22,3		757,28	+14,3		+26,5	+16,0	Très nuageux.	S. S. O.
12	762,00	+17,6		761,22	+19,3		762,73	+19,6		763,91	+13,2		+19,6	+10,7	Nuageux.	O.
13	765,82	+20,8		765,55	+22,3		764,66	+22,2		764,10	+17,6		+23,2	+10,4	Nuageux,	S.
14	761,77	+21,8		760,36	+22,8		758,72	+24,0		756,46	+20,3		+25,2	+11,2	Serein.	E. S. E.
15	754,17	+25,0		753,35	+27,0		752,57	+27,6		752,61	+24,3		+30,0	+14,9	Serein.	Calme.
16	753,57	+24,2		754,31	+21,2		754,02	+19,3		754,94	+17,0		+24,3	+17,9	Nuageux.	S. O.
17	753,19	+20,8		752,43	+24,4		751,17	+24,2		752,45	+17,0		+25,3	+15,4	Très nuageux.	S.
18	753,86	+20,3		753,05	+22,3		751,35	+23,2		751,49	+13,6		+24,0	+13,4	Nuageux.	O. S. O.
19	751,15	+16,9		750,44	+18,8		750,68	+17,1		754,81	+12,2		+20,9	+12,4	Eclaircies.	O. S. O.
20	757,92	+16,4		758,03	+18,1		757,97	+19,6		759,73	+15,1		+19,9	+12,2	Couvert.	O.
21	760,94	+15,3		760,62	+18,4		760,06	+19,7		759,88	+15,5		+20,1	+10,1	Couvert.	O. N. O.
22	758,65	+19,2		758,37	+22,9		757,86	+22,8		756,72	+18,7		+24,4	+14,0	Couvert.	O.
23	755,29	+25,6		754,54	+29,4		753,36	+29,9		753,17	+21,4		+32,0	+13,4	Serein.	S.
24	752,82	+22,4		752,36	+22,8		753,84	+21,4		756,68	+16,8		+26,3	+17,1	Couvert.	S. O.
25	760,86	+18,0		761,07	+20,3		761,13	+21,4		762,07	+18,0		+22,4	+12,0	Nuageux.	O.
26	764,47	+19,0		764,34	+20,7		764,08	+21,2		764,77	+18,3		+23,0	+13,0	Nuageux.	O.
27	764,47	+21,6		763,28	+23,0		761,60	+24,3		760,57	+19,9		+25,7	+13,0	Serein.	E.
28	759,65	+22,3		759,23	+26,6		758 94	+28,3		759,46	+24,9		+30,1	+13,9	Serein.	E.
29	761,01	+22,8		760,91	+26,0		760,70	+26,6		761,73	+23,3		+28,3	+16,6	Serein.	N. E.
30	762,21	+24,4		761,83	+26,2		760,66	+28,0		760,13	+24,0		+29,4	+15,1	Serein.	N.
1	753,42	+17,5		753,11	+20,1		752,75	+18,8		752,91	+15,5		+21,3	+11,9	Moyennes du 1 au 10.	Pluie, en cent.
2	756,59	+20,7		756,00	+22,1		755,68	+21,9		756,75	+16,5		+23,9	+13,4	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 4,943
3	760,04	+21,1		759,65	+23,6		759,22	+24,4		759,82	+20,1		+25,9	+15,8	Moyennes du 21 au 30.	Terrasse 4,666
	756,68	+19,7		756,25	+22,0		755,88	+21,7		756,38	+17,3		+23,7	+15,1	Moyenne du mois + 18,4.	

Sur le Kaolin et sur les Argiles,

PAR M. P. BERTHIER.

Le kaolin que l'on emploie dans la manufacture de porcelaine de Sèvres est du kaolin de Limoges de premier choix et préparé avec un tel soin qu'il est impossible d'en rien séparer par la lévigation la plus attentive. D'après une ancienne analyse je l'avais trouvé composé de :

Silice..........	0,468
Alumine........	0,373
Potasse.........	0,025
Eau	0,130
	0,996

et j'avais supposé que la présence de la potasse indiquait un mélange de feld-spath, nonobstant l'homogénéité apparente, et, d'après cela, que la partie plastique pure était le silicate $A\,S + Aq$. C'est aussi par cette formule que M. Forchammer a représenté la composition du kaolin de Bornholm. Mais ayant depuis reconnu dans le kaolin de Limoges la présence de la magnésie en proportion assez considérable, j'ai examiné de nouveau ce sujet, et cela m'a conduit à faire en même temps sur la manière dont les argiles se comportent avec l'acide sulfurique et avec les alcalis, quelques expériences dont je vais rendre compte.

L'halloisite de Noutron qui est composée de :

Silice	0,412
Alumine	0,288
Chaux	0,016
Eau	0,284
	1,000

étant mise en ébullition avec de l'acide sulfurique concentré, employé en excès, se décompose complétement; le résidu est de la silice pure, et il ne s'en dissout qu'une quantité insignifiante dans l'acide.

Le même minéral, traité par quinze fois son poids de potasse caustique, dissoute dans l'eau et maintenue en ébullition pendant quelque temps, se dissout presque en totalité. Le résidu, lavé et desséché, a l'aspect d'halloisite non attaquée et ne pèse que 0,14. Nul doute qu'il se serait dissous dans une nouvelle dose d'alcali.

On trouve dans le pays de Siegen une argile qui est aussi blanche que le plus beau kaolin, mais beaucoup plus douce au toucher. Elle est composée de :

Silice	0,468
Alumine	0,372
Magnésie	0,008
Eau	0,142
	0,990

nombres qui conduisent à la la formule $2 (A S^2 + \frac{1}{2} Aq) + A Aq$. L'acide sulfurique concentré et bouillant attaque à peu près complétement cette argile, sans dissoudre une quantité notable de silice.

La formation volcanique du pays de Siegen (grand-duché du Rhin) renferme dans beaucoup de points une matière argileuse que l'on désigne par le nom de wake, et que l'on croit être le résidu de la décomposition des basaltes. Cette wake, compacte, tendre, douce au toucher, d'un blanc grisâtre taché çà et là de points arrondis d'un blanc pur, a tous les caractères des argiles. Elle a donné à l'analyse :

Silice	0,382
Alumine	0,283
Potasse et soude	0,045
Peroxide de fer	0,122
Eau	0,164
	0,996

Le peroxide de fer y est à l'état de simple mélange. On pourrait, d'après ces nombres, supposer que cette wake est formée d'un mélange de feld-spath et du silicate d'alumine $AS + Aq$; mais ses propriétés chimiques prouvent qu'il n'en peut pas être ainsi, et que la silice, l'alumine, l'alcali et l'eau s'y trouvent dans un état de combinaison intime. Effectivement l'acide sulfurique concentré et bouillant décompose complétement la pierre et dissout tout, hors la silice. Le résidu ne pèse que 0,38 et se dissout en totalité dans la potasse, d'où il suit que la liqueur sulfurique ne doit contenir qu'une quantité insignifiante de silice. La même wake, traitée alternativement par l'acide muriatique et par environ 20 fois son poids de potasse caustique, employée par doses successives en dissolution bouillante, se décompose complétement aussi.

Il ressort des expériences précédentes que les argiles peuvent en général être complétement décomposées par l'acide sulfurique concentré et bouillant, et qu'elles se dissolvent par voie humide, à l'aide de la chaleur, dans environ vingt fois leur poids de potasse caustique. Les mêmes matières, lorsqu'elles ont été fortement calcinées, deviennent absolument inattaquables par les alcalis en dissolution, ainsi que par les acides les plus forts; mais quand on ne les chauffe qu'à la chaleur du dégourdi, c'est-à-dire jusqu'au point seulement de leur enlever toute leur eau de combinaison, elles ne perdent rien de leur énergie chimique et elles se dissolvent dans l'acide sulfurique et dans les alcalis fixes caustiques, tout aussi facilement que quand elles sont à l'état naturel.

Quand on traite une argile par une quantité d'alcali insuffisante pour la dissoudre en totalité, le résidu bien lavé, fait gelée avec les acides, même après qu'il a été calciné au rouge, et si l'on ajoute à son poids celui de toutes les matières dissoutes, ainsi que le poids de l'eau de combinaison, on trouve qu'il y a toujours une augmentation de plusieurs centièmes. On doit conclure de là que dans l'action des alcalis sur les argiles par voie humide, il se forme d'abord un silicate double d'alumine et d'alcali, et que ce silicate se dissout ensuite partiellement en plus ou moins grande proportion, selon la quantité d'alcali en excès que renferme la liqueur.

Pour connaître l'action des alcalis sur les argiles par voie sèche, j'ai chauffé au creuset d'argent du kaolin de Limoges, pris à Sèvres, avec différentes proportions de potasse à l'alcool, comme il suit :

Kaolin non calciné...	1	1	1
Potasse.............	3	5	10

Le premier mélange est resté en masse pâteuse, mais la matière s'est très facilement délayée dans l'eau et la dissolution contenait 0,08 de silice et 0,03 d'alumine; le résidu bien lavé et calciné a pesé 0,90, et il s'est complétement et très aisément dissous dans l'acide muriatique à froid. En tenant compte de l'eau du kaolin, on reconnaît qu'il y a eu une augmentation de poids de 0,24, qui représente l'alcali resté en combinaison dans la partie insoluble.

Le second mélange est devenu extrêmement liquide. Il était un peu olivâtre, parce qu'il s'était formé du deutoxide de potassium; aussi y a-t-il eu effervescence quand on l'a délayé dans l'eau. La liqueur contenait 0,15 de silice et 0,10 d'alumine, et le résidu pesait 0,85. Ce résidu s'est dissous très aisément dans l'acide muriatique à froid, en laissant seulement un peu de chlorure d'argent. Dans cette expérience l'augmentation de poids a été de 0,23 tout au plus.

Enfin, le troisième mélange est devenu encore plus liquide que le précédent; refroidi, il était d'un gris olivâtre prononcé, parce qu'il s'était formé beaucoup de deutoxide de potassium. Il y a eu très vive effervescence lorsqu'on l'a délayé dans l'eau. On a trouvé dans la liqueur 0,25 de silice et autant d'alumine. Le résidu insoluble contenait beaucoup d'oxide d'argent, provenant de la réaction du deutoxide de potassium sur le creuset, et il était de couleur olivâtre.

A la chaleur rouge cerise, dans un creuset d'argent,

les argiles ne se fondent pas avec cinq fois leur poids de carbonate de soude anhydre, et en délayant la matière dans l'eau, on ne trouve dans la liqueur qu'une trace de silice et d'alumine. Mais lorsqu'on chauffe le même mélange à une forte chaleur blanche dans un creuset de platine, les résultats sont presque les mêmes qu'avec les alcalis caustiques. Dès que l'action a lieu, il y a ébullition, due à un dégagement de gaz acide carbonique, mais sans boursoufflement; puis, au bout d'un certain temps, l'ébullition cesse et l'on voit au fond du creuset une matière pâteuse sur laquelle nage du carbonate de soude en fonte très liquide. Il faut environ 24 heures pour délayer complétement la matière dans l'eau; le résidu insoluble, lavé et calciné, pèse 0,95; il se dissout immédiatement et très facilement dans l'acide muriatique, même à froid. L'eau de lavage renferme 0,080 de silice et 0,035 d'alumine, et l'augmentation de poids est de 0,19 à 0,20.

On voit par ce qui vient d'être dit que les silicates doubles d'alumine et d'alcali peuvent se former par voie humide comme par voie sèche et qu'ils sont plus solubles dans un excès d'alcali qu'on ne le pensait, puisqu'ils n'en exigent guère que vingt fois leur poids pour se dissoudre complétement.

Les données précédentes fournissant les moyens de rechercher si le kaolin renferme des matières étrangères à l'état de simple mélange, comme je l'avais supposé, j'ai entrepris cette recherche. On peut employer pour cela l'action alternative d'un alcali caustique, qui dissout une certaine quantité de silicate d'alumine, et de l'acide muriatique, qui dissout le silicate alumino-alcalin qui s'est formé; ou bien l'action alternative de l'acide sulfu-

rique concentré et d'un alcali en dissolution. Le second moyen est plus expéditif et meilleur que le premier. On verse un grand excès d'acide sulfurique concentré sur le kaolin, on chauffe pendant quelque temps presque jusqu'au point d'ébullition, on étend de beaucoup d'eau, on lave par décantation, puis on fait bouillir le résidu avec de la potasse ou de la soude caustique, qui dissolvent la silice mise en liberté par l'acide sulfurique; on lave, et pour qu'il ne reste pas trace d'alcali dans la matière non attaquée, on la fait digérer à chaud avec de l'acide muriatique ou avec de l'acide sulfurique; enfin, on la lave à grande eau et on la calcine pour en prendre ensuite le poids.

Dans une expérience faite sur le kaolin de Limoges avec de l'acide sulfurique, etc., la partie non dissoute a pesé 0,25, la liqueur alcaline renfermait 0,30 de silice et la liqueur sulfurique contenait 0,315 d'alumine et de magnésie mêlées d'un peu de silice. Cela fait déjà voir que la portion dissoute du kaolin est à très peu près le silicate *A S*. Dans une autre expérience, faite à dessein de rechercher à quel état de combinaison la potasse et la magnésie se trouvent dans le kaolin, on a traité par l'acide sulfurique bouillant, puis on a étendu d'eau et filtré; ensuite on a évaporé la liqueur à sec pour chasser l'excès d'acide, et on a repris par l'eau; la silice a été ainsi séparée : on n'en a trouvé que 0,005. Après cela, on a précipité l'alumine par l'hydrosulfate d'ammoniaque; on en a eu 0,23. On a évaporé ensuite les liqueurs à siccité et on a calciné le résidu pour en chasser les sels ammoniacaux; il est resté 0,078 de sulfate de magnésie parfaitement neutre, dans lequel on n'a pas trouvé la plus petite

trace d'alcali, et qui renfermait par conséquent 0,024 de magnésie. Il résulte de cette expérience que la potasse contenue dans le kaolin ne peut pas en être immédiatement séparée par les acides, tandis que ceux-ci dissolvent la plus grande partie de la magnésie.

Pour se procurer une certaine quantité de la matière pierreuse qui renferme l'alcali, afin de pouvoir l'analyser et l'examiner de diverses manières, on a traité par l'acide sulfurique, etc., 100 grammes de kaolin, en réitérant à plusieurs reprises le traitement alternatif par l'acide et par l'alcali. Cette fois le résidu, bien lavé avec de l'acide sulfurique et calciné, n'a pesé que 20 gr. = 0,20. Ce résidu, entièrement semblable au kaolin par son aspect, ne faisait pas pâte avec l'eau; il se composait principalement de particules lamellaires, brillantes, d'un blanc nacré, mais n'ayant point l'éclat métalloïde du mica, et l'on y voyait en outre une autre matière en petits grains blancs et mats qui ne s'y trouvaient qu'en faible proportion. L'analyse de ce résidu, faite par la potasse et par le carbonate de baryte, a donné :

		Oxigène.
Silice combinée....	0,614	0,320
Alumine.........	0,208	0,096
Potasse...........	0,075	0,013
Magnésie	0,028	0,011
Silice gélatineuse...	0,045	
Humidité.........	0,010	
	0,980	

Si l'on forme le feld-spath $(K, M) S^3 + 3 A S^3$ avec la potasse et la magnésie, on en trouve 0,817, et il

reste 0,052 d'alumine et 0,0614 de silice, qui proviennent sans doute d'un mélange de quartz et d'un reste de kaolin non attaqué. Quant à la silice gélatineuse, elle résulte évidemment de l'action du dernier acide employé pour décomposer le kaolin.

Ainsi, le kaolin de Limoges est réellement mélangé de feld-spath désagrégé, comme j'avais été conduit à le penser par hypothèse : il en contient environ 0,16. Ce feld-spath est d'ailleurs remarquable, premièrement, en ce qu'il est à la fois potassique et magnésien; et secondement, en ce que sa composition est très simple, puisque la magnésie et l'alcali s'y trouvent chacun à très peu près dans la proportion d'un atome. Il contient en nombres :

Silice.........	0,677	
Alumine.......	0,191	
Potasse........	0,098	au plus.
Magnésie	0,034	au moins.
	1,000	

En réunissant toutes les données ci-dessus, on trouve que le kaolin de Limoges est composé de :

Silice.....	0,3625	partie argileuse.	0,8400
Alumine ..	0,3335		
Magnésie..	0,0240		
Eau	0,1200		
Silice.....	0,1084	feld-spath	0,1600
Alumine ..	0,0306		
Magnésie..	0,0054		
Potasse ...	0,0156		
	1,0000		1,0000

et que la partie argileuse pure contient :

		Oxigène.
Silice.......	0,4305	0,2239
Alumine....	0,4000	0,1868
Magnésie....	0,0289	0,0110
Eau........	0,1406	0,1250
	1,0000	

Le rapport entre l'oxigène des bases et l'oxigène de la silice n'étant pas simple, on doit admettre que l'alumine et la magnésie ne sont pas au même état de saturation ; en supposant que cette dernière terre soit tri-silicatée, on trouve que la composition du kaolin pur est fort exactement représentée par la formule $(A S + \frac{1}{2} Aq) + (M S^3 + Aq)$ ou par la formule $(A S + \frac{2}{3} Aq), M S^3$, qui traduite atomiquement, deviendrait $(\underline{\dddot{A}} \dddot{S} + 2 Aq), \dot{M} \bar{\dddot{S}}$ et serait simple ; l'on doit en conclure que c'est bien le silicate $A S$ qui constitue la partie plastique du kaolin de Limoges, ainsi que je l'avais conjecturé autrefois. Si ce kaolin provient de la décomposition spontanée du feld-spath magnésien potassique dont il se trouve encore mélangé, comme tout porte à le penser, on peut croire que ce feld-spath se transforme d'abord en un mélange de $A S$, $K S^9$ et $M S^9$, qu'ensuite $K S^9$ est entraîné par une cause dissolvante inconnue, et que plus tard, et peut-être même simultanément, le silicate $M S^9$ se décompose en $M S^3$ qui reste dans l'argile, et en un sursilicate qui se dissout comme le silicate alcalin. On remarque effectivement que la magnésie est par rapport à l'alumine en proportion beaucoup moindre dans le kaolin que dans le feld-spath qui lui a donné naissance.

Dans l'ancienne analyse citée plus haut, on n'avait pas dosé la magnésie, parce qu'on ne croyait pas qu'elle fût en proportion aussi considérable, et cette terre était restée partie avec l'alumine et partie avec l'alcali.

Il y a dans le département de l'Allier un kaolin qui renferme un mélange semblable à celui de Limoges. Sa teinte est sensiblement jaunâtre, mais par la calcination il devient du blanc le plus pur dans toute sa masse. L'échantillon que j'ai eu entre les mains paraissait avoir été décanté, car il ne renfermait pas de grains de sable perceptibles au tact; néanmoins en le lévigeant avec un très grand soin on a pu en extraire des paillettes d'un blanc nacré absolument du même aspect que celles que fournit le kaolin de Limoges, et qui ne paraissaient pas être mélangées de quartz. Ces paillettes, analysées par l'acide fluorique, ont produit environ 0,30 d'alumine, 0,09 de potasse sans soude, et 0,04 de magnésie. Ce devait être du feld-spath potassique et magnésien mélangé encore de kaolin. La partie tenue en suspension renfermait encore des paillettes feld-spathiques, mais tellement fines qu'il a été impossible de les séparer par lévigation. On en a trouvé 0,06 à 0,07 par le moyen de l'acide sulfurique, etc. Après avoir été desséchée à l'étuve la matière plastique, tenue en suspension, a perdu 0,123 d'eau par la calcination, et elle a donné approximativement à l'analyse 56 de silice pour 37 d'alumine et une proportion très notable de magnésie. Sa composition est évidemment différente de celle du kaolin de Limoges.

Le kaolin que l'on exploite à Elbogen, en Bohême, pour le service de la manufacture de porcelaine de MM. Haidinger, en diffère bien plus encore. Ce kaolin

est friable et d'un blanc parfait. Par lévigation on en sépare 0,45 de sable, qui se compose presque uniquement de grains amorphes de quartz laiteux, et la partie plastique, tenue en suspension dans l'eau, ne donne par l'acide sulfurique que 0,025 de résidu pierreux; cette partie produit d'ailleurs à l'analyse :

Silice........	0,614
Alumine.....	0,232
Magnésie.....	0,005
Eau.........	0,138
	0,989

nombres qui s'accordent très bien avec la formule $A\ S^3 + Aq$. Si l'on suppose que cette argile provient d'un feld-spath, il faudra admettre aussi que cette pierre s'est décomposée d'une tout autre manière qu'à Saint-Yrieix et d'une manière beaucoup plus simple; car c'est le silicate $K\ S^3$ qui a dû s'en séparer pour laisser le silicate d'alumine $A\ S^3$. Il y a effectivement du feld-spath en abondance à Elbogen : on l'emploie dans la manufacture de porcelaine pour faire la couverte et pour la confection des pâtes; il est en gros morceaux lamelleux d'un rouge de chair. C'est un feld-spath potassique presque pur, dans lequel on ne trouve que 0,004 de magnésie et 0,005 à 0,006 d'oxide de fer.

La porcelaine d'Elbogen est excellente, très dure, très tenace, et elle a la réputation de résister parfaitement aux alternatives du chaud et du froid. A l'état de *dégourdi*, elle est complétement privée d'eau, mais on

peut encore la porphyriser aisément. Elle est composée de :

Silice	0,706
Alumine	0,252
Potasse.......	0,028
Magnésie	0,018
	1,004

Elle diffère de la plupart des autres porcelaines en ce qu'elle ne contient pas de chaux.

Le département de l'Ariége est très riche en kaolin : on en exploite en plusieurs lieux pour l'usage de la manufacture de porcelaine de Valentine, près Saint-Gaudens. La carrière qui se trouve dans la commune de Seignaux, à peu de distance de Tarascon, paraît être celle qui fournit le kaolin de la meilleure qualité. M. l'ingénieur François a eu la complaisance d'en recueillir des échantillons volumineux pour le laboratoire de l'École des Mines. Ce kaolin est en masses friables, tachant les doigts, d'un blanc parfait ; il se délaye facilement dans l'eau avec laquelle il fait pâte immédiatement. Il contient beaucoup de quartz laiteux et des paillettes pierreuses comme le kaolin de Limoges, mais en petite proportion. On en a soumis à la lévigation une assez grande quantité ; on a partagé la partie tenue en suspension dans l'eau en trois parties, d'après le degré de finesse, et on a analysé, au moyen de l'acide sulfurique et de la potasse liquide, le premier et le troisième dépôt. On y a trouvé :

	1er. dépôt.		3e dépôt.
Silice..............	0,331	—	0,370
Alumine...........	0,290	—	0,330
Eau................	0,094	—	0,100
Partie non attaquée..	0,285	—	0,200
	1,000	—	1,000

La partie du premier dépôt non attaquée par l'acide sulfurique se composait de quartz en grains très fins, mêlés de paillettes pierreuses ; elle contenait 0,08 de silice pour 0,09 d'alumine. La partie non attaquée du troisième dépôt consistait essentiellement en paillettes pierreuses; mais elle était accompagnée d'un peu de quartz et d'argile. On y a trouvé 0,60 de silice pour 0,26 d'alumine.

D'après les deux analyses ci-dessus, qui concordent très bien entre elles, on voit que la composition de la matière plastique pure est presque exactement exprimée par la formule $\dot{A}^4\ \dot{S}^5 + 2\ Aq$.

Il a été impossible d'extraire du kaolin de Seignaux des paillettes pierreuses exemptes de tout mélange. Quelque soin que l'on ait mis à les léviger, il y est toujours resté une proportion assez grande de quartz en grains très fins, mais discernables à la loupe. L'analyse de l'échantillon le moins mélangé que l'on ait obtenu a donné : 0,21 d'alumine, 0,05 à 0,06 de soude et une quantité notable de chaux et de magnésie, mais sans la moindre trace de potasse.

Ce résultat prouve que les paillettes qui se trouvent dans le kaolin de Seignaux ne sont pas des fragmens de felds-path ; mais il ne suffit pas pour apprendre si c'est à l'albite ou à un autre minéral sodique qu'elles appar-

tiennent. L'examen d'un échantillon de kaolin qui m'a été envoyé de Pamiers sans indication de localité, mais qui provient certainement de la même formation géologique que celui de Seignaux, m'a fourni le moyen de résoudre cette question.

L'échantillon a produit par la lévigation :

Quartz laiteux......	0,018
Grosses paillettes....	0,356
Petites paillettes.....	0,140
Matière plastique.....	0,486
	1,000

La matière plastique, analysée en la fondant au creuset d'argent avec de la potasse caustique, a donné :

Silice..............	0,450
Alumine............	0,380
Chaux et magnésie....	0,012
Eau................	0,117
Alcali et perte.......	0,041
	1,000

Mais elle n'était pas pure et l'on pouvait en extraire 0,13 à 0,14 de paillettes excessivement ténues au moyen de l'acide sulfurique, etc. La proportion de la silice par rapport à l'alumine est donc réellement moindre dans la matière plastique pure que ne l'indique l'analyse. Cette matière paraît être absolument identique avec celle de Seignaux.

Les grosses paillettes ayant été purifiées aussi exactement que possible, en les soumettant à une nouvelle

lévigation, on les a ensuite analysées : 1° par la potasse ; 2° par le nitrate de plomb. Elles ont donné :

Silice	0,592
Alumine	0,252
Chaux	0,019
Magnésie	0,005
Soude	0,089
Perte par calcination	0,032
	0,989

Comme elles contenaient quelques parties mattes qu'il n'était pas possible d'en séparer, elles devaient être mélangées d'un peu d'argile, ou bien avoir éprouvé déjà un commencement de décomposition. Cette analyse montre que les paillettes de Pamiers, et par conséquent celles de Seignaux, ne sont pas de l'albite, et il en ressort évidemment qu'elles appartiennent à l'espèce que l'on a appelée *spodumène*, et dont M. Berzelius a le premier fait connaître la composition. Cette conséquence se trouve d'ailleurs confirmée par une analyse récemment faite par M. Laurent, et de laquelle il résulte que les pegmatites à travers lesquelles coulent les eaux de l'Arriége renferment du spodumène en grande abondance. Ainsi, le kaolin, s'il est réellement le produit d'une décomposition, comme tout porte à le croire, peut provenir de diverses pierres alcalines et non pas uniquement du feld-spath.

Il résulte encore des analyses rapportées dans cet article que les argiles blanches qui existent dans les roches primitives, et auxquelles on a donné le nom de kaolin, n'ont pas toutes, à beaucoup près, la même com-

position. Il est probable que les pierres qui leur donnent naissance fournissent, en se décomposant, des produits qui diffèrent en raison des circonstances auxquelles elles se trouvent soumises.

Les kaolins qui ont été analysés jusqu'à présent se sont trouvés être analogues aux argiles ordinaires par leur composition, et ne contiennent qu'une faible proportion d'eau. Il paraît néanmoins que l'on rencontre dans les mêmes circonstances de gisement des silicates alumineux qui se rapportent aux halloysites ou aux allophanes. M. Brongniart m'a remis comme provenant de la décomposition d'une pegmatite bien caractérisée, une substance alumineuse qui se trouve en grande quantité à Housscha, près Bayonne, et que l'on cherche à répandre dans le commerce pour la fabrication de la porcelaine. Cette substance diffère essentiellement des kaolins ordinaires en ce qu'elle ne fait pas pâte avec l'e[illegible] Elle est en masses compactes, peu dures, mais qui ne tachent pas les doigts; on l'écrase facilement, mais elle jouit cependant d'un certain degré d'élasticité; elle est d'un beau blanc mat et opaque. L'acide sulfurique l'attaque complétement et très facilement, et n'en sépare point de paillettes pierreuses, ni aucun autre corps mélangé. Elle contient :

Silice	0,436
Alumine..........	0,324
Eau	0,230
	0,990

Composition qui s'accorde avec la formule. (AS^3 +

2 Aq) + A Aq, appartenant à une halloisite. Cette matière perd le tiers de son eau lorsqu'on la chauffe à l'étuve. J'ignore quelle est la nature de la pierre alcaline à laquelle elle est associée dans la pegmatite qui la renferme.

La matière argileuse d'Housscha n'étant pas plastique sera peu propre à servir à la fabrication de la porcelaine, mais on pourrait en tirer un grand parti pour préparer du sulfate d'alumine simple absolument exempt de fer.

Aperçus sur la Composition du Weissgültigerz clair de la Mine de Himmelsfahrt en Saxe;

Par J. Fournet.

La plus grande incertitude a régné jusqu'à présent parmi les minéralogistes au sujet du weissgültigerz clair de Himmelsfahrt : suivant la minéralogie anglaise d'Allan, cette espèce ne serait qu'un mélange mécanique résultant de la dissémination de l'argent sulfuré aigre dans une galène et dans l'antimoine sulfuré. Le plus argentifère des weissgültigerz serait celui qui possède au plus haut degré les caractères de l'argent aigre, tandis que dans les autres cas, ce minerai prendrait l'apparence tantôt d'une galène compacte, tantôt du sulfure d'antimoine.

Léonhardt considère ce minerai comme une galène

contenant des quantités variables de sulfure d'argent et de sulfure d'antimoine.

Beudant paraît porté à le ranger avec la jamesonite, mais il admet aussi avec les auteurs précédens qu'il pourrait bien n'être qu'un mélange de divers sulfures.

D'un autre côté, dans diverses localités, on a imposé le nom de weissgültigerz à des espèces très différentes : en Hongrie, on appelle ainsi une fahlerz riche en argent, ou bien le sprœdglanzerz : dans le Hartz, ce minerai est tantôt une fahlerz, tantôt l'argent arsenical : dans d'autres pays, les mineurs désignent sous ce nom de simples galènes argentifères : enfin, récemment encore, les minéralogistes saxons ont appliqué cette dénomination au fahlglanz argentifère le plus commun dans les mines de Freiberg, et ils le distinguent d'avec tous les autres fahlglanz par sa couleur gris de plomb clair, et parce qu'il est le plus tendre, le plus dense et le plus argentifère de tous les autres sulfo-antimoniures de sa classe.

L'analyse suivante, qui en a été faite par M. H. Rose, démontre du reste que cette nouvelle espèce n'est autre chose qu'un véritable cuivre gris dont la pesanteur spécifique varie de 4,8 à 5,1.

Cristaux tétraèdres de la mine dite de Habacht	Soufre	21,17
	Antimoine...	24,63
	Argent......	31,29
	Cuivre......	14,81
	Fer	5,98
	Zinc........	0,99
		98,87

D'autres variétés du même minerai de Schrammesdorff

et d'Altweisehitz en Bohême, sont indiquées par eux comme contenant respectivement 32,60 et 29,43 d'argent; mais comme aucune d'elles ne contient de plomb, elles n'ont aucun rapport avec l'espèce sur laquelle nous allons spécialement insister.

Au milieu de cette confusion, il devenait très difficile de retrouver ce qu'il fallait réellement considérer comme le weissgültigerz de l'ancienne école saxonne, si M. Brochant ne nous eût fait connaître dans sa minéralogie les caractères qui lui avaient été assignés par Werner.

Je les rappelle ici en les réduisant à leur plus simple expression.

Couleur, gris de plomb très clair passant au gris d'acier.

Poussière, noire.

Eclat métallique, très vif à l'intérieur.

Cassure, unie ou inégale.

Dureté, tendre et aigre.

Densité, 5,322, par conséquent supérieure à celle indiquée plus haut pour la nouvelle espèce des Saxons.

Gisement, dans la seule mine de Himmelsfahrt, en Saxe.

Une analyse de l'espèce de Werner faite par Klaproth a donné les indications suivantes :

Soufre	12,25
Antimoine	7,88
Argent	20,40
Plomb	48,06
Fer	2,25
Gangue	7,25

Mais malheureusement à cette époque les moyens de

doser les antimonio-sulfures n'avaient pas encore acquis toute leur précision, en sorte que cette analyse ne peut nous servir qu'à constater l'existence d'un minerai plombifère fort différent des cuivres gris (fahlerz ou fahlglanz), dans lesquels ce métal n'existe pas.

Tel était l'état de nos connaissances à ce sujet, lorsque, occupé dans la riche collection de M. de Drée à déterminer les caractères pyrognostiques qui pussent servir à distinguer les diverses combinaisons sulfurées naturelles, j'eus occasion de revoir aussi l'ancienne espèce de Himmelsfahrt.

L'échantillon qui la renfermait contenait, indépendamment du weissgültigerz, un mélange mécanique et fort grossier de galène et d'argent rouge foncé et métalloïde (peut-être miargirite) qu'il était possible de séparer en donnant quelque attention au triage.

Ses caractères physiques se rapportaient à ceux indiqués par M. Brochant, et il est à remarquer qu'ils sont d'ailleurs aussi ceux de la bournonite. J'ai cependant à regretter de n'avoir pas pu pour le moment en prendre la pesanteur spécifique qui doit fournir un excellent caractère, vu qu'elle doit naturellement se ressentir de la quantité de plomb contenu dans le minerai; mais je crois devoir détailler ici plus amplement ses réactions pyrognostiques, car à une modification près provenant de l'argent elles sont exactement celles que donnent les bournonites; et d'ailleurs ces réactions, quoique fort nettes, ne sont que très vaguement exposées dans les traités de minéralogie.

Le weissgültigerz, comme la bournonite, décrépite vivement à la première impression du feu, et si les frag-

mens sont introduits dans un tube de verre mince, ils éprouvent la fusion sans aucun dégagement de fumée à une température incapable de ramollir le verre; ce qui établit une différence tranchée d'avec les fahlerz qui résistent à la fusion jusqu'après le ramollissement du verre, et dégagent toujours une fumée plus ou moins abondante suivant qu'ils sont antimoniaux ou arsenicaux.

Sur le charbon la bournonite et le weissgültigerz dégagent une abondante fumée jaune et blanche qui se distribue à l'entour du grain d'essai à des distances qui sont en rapport avec la volatilité respective du plomb et de l'antimoine; les cuivres et les argens rouges sombres ne donnent pas la partie plombeuse de la fumée. Tels sont les caractères essentiels communs au weissgültigerz et à la bournonite; mais si l'on prolonge suffisamment l'insufflation en évitant toutefois de pousser le feu avec assez d'activité pour faire cracher le culot, il reste un grain fixe et assez gros, qui pour le weissgültigerz est de l'argent pur, tandis que pour la bournonite il est composé de grenailles de cuivre disséminées dans le sulfure du même métal que l'on peut à la longue amener à l'état de métal.

Il est facile en outre de s'assurer par les fondans que le weissgültigerz ne contient pas de traces de cuivre, celui-ci est donc caractérisé essentiellement par la présence de l'argent comme la bournonite l'est par celle du cuivre.

Cette identité parfaite des caractères généraux qui permettait de supposer que le weissgültigerz devait être une vraie bournonite dans laquelle le sulfure de cuivre serait remplacé par le sulfure d'argent, demandait à être

appuyée sur des preuves plus palpables que celles qui résultent de simples essais pyrognostiques sur la certitude desquels on n'est pas encore généralement porté à se fier, faute d'habitude du chalumeau. M. de Drée, appréciant toute la portée de ce nouveau point de vue, mit à ma disposition des échantillons que leur excessive rareté, vu la décadence des mines de Himmelsfahrt, devait me porter à ménager avec le plus grand soin. Je me bornai donc à en détacher $1^{gr},11$ d'esquilles triées avec le plus grand soin, pour éviter surtout le mélange de l'argent rouge sombre, que son éclat porte à confondre avec le weissgültigerz.

Avec une aussi faible quantité de matière je devais m'attacher à déterminer exactement la dose d'argent contenue dans la prise d'essai, car la bournonite étant une espèce très nettement définie, il suffisait de substituer ce métal au cuivre dans la formule pour contrôler tout le travail.

J'ai donc scorifié la matière avec de la litharge en excès pour éviter la formation des oxi-sulfures, et j'ai obtenu un premier culot de plomb argentifère auquel j'ai réuni celui qu'a produit la réduction de la scorie par le flux noir, afin de ne pas perdre les traces de métal fin qui pourraient s'y trouver à l'état d'oxide ou de grenailles.

Ces plombs coupellés ont donné, argent $0^{gr},222$, déduction faite de la quantité de ce métal contenue dans la litharge ; ce qui fait pour 100 de minerai, argent $20^{gr},00$.

Un second essai a été fait au chalumeau en suivant une autre marche, qui est usitée dans les mines de Freiberg, et que je crois utile de faire connaître en France

à cause de la facilité avec laquelle elle permet d'essayer rigoureusement divers minerais métalliques sans crainte de projeter les poussières d'essai au commencement de l'insufflation.

On prépare des rubans de papier à lettre trempé dans une dissolution concentrée de sous-carbonate de soude afin de le rendre moins combustible.

Ce papier est ensuite enroulé autour d'un mandrin pour lui donner la forme d'une cartouche dans laquelle on introduit la matière à essayer avec son fondant.

On place la cartouche remplie et fermée dans une cavité cylindrique de dimension convenable, faite dans un charbon de bonne qualité, et l'on fait agir le chalumeau. La cartouche se charbonne d'abord en résistant toutefois assez long-temps pour permettre au minerai et au fondant d'éprouver un commencement de fusion, et cette fritte une fois effectuée, on n'a plus lieu de craindre une déperdition.

Dans la circonstance présente, on a opéré sur $0^{gr},015$ de minerai mélangé d'une quantité convenable d'un fondant composé de sous-carbonate de soude et de borax, et l'on a fait agir alternativement les feux d'oxidation et de réduction, afin de bien décomposer le sulfure d'argent qui aurait pu se former; le grain obtenu a été ensuite traité à la coupelle pour le purifier, et il s'est trouvé peser exactement, $0^{gr},003$. Ce qui donne encore pour 100 de minerai 20 d'argent.

Or si dans la formule de la bournonite :

$$\underline{\dot{Cu}^3}\ \underline{\dddot{Sb}} + 2\, \dot{Pb}^3\ \underline{\dddot{Sb}}$$

nous substituons à $\underline{Cu}$ son équivalent $Ag = 13,51$

afin d'en tirer la composition numérique d'une bournonite à base d'argent, nous aurons les nombres suivans :

Soufre........	17,85
Antimoine.....	23,85
Plomb.........	38,30
Argent........	20,00
	100,00

Résultat qui démontre que la quantité d'argent calculée ne diffère pas de celle obtenue par l'expérience, en sorte que les prévisions déduites des simples essais pyrognostiques et des caractères physiques reçoivent une pleine confirmation. Il ne peut donc rester d'autre incertitude que celle qui résulte d'une analyse incomplète ; mais aussi il est douteux que l'on fût parvenu à un résultat aussi exact si l'on eût cherché à isoler tous les élémens du minerai sur une dose aussi minime de matière.

Dans ce qui précède, nous avons admis avec M. Rose, que l'équivalent d'argent = 13,51 correspondait à $\underline{Cu}$, c'est-à-dire à 2 atomes de cuivre. Cette recherche vient donc encore à l'appui de l'opinion de M. Rose, sur la nécessité de diviser par 2 le poids de l'atome d'argent.

Dans le cours de mes recherches sur la série des sulfures multiples, j'en rencontrai un qui venait probablement des mines de Sahla en Suède, d'après son étiquette déja fort ancienne et à demi effacée. Il se comportait encore comme une bournonite cuivreuse, mais il indiquait de plus une quantité notable d'arsenic.

Il paraîtrait d'après cela qu'il existe aussi des bournonites arsenicales ; et si cette conjecture se vérifiait, la formule générale de ces minerais deviendrait :

$$\frac{\dot{Cu}^3}{\dot{Ag}^3}\left\{\frac{\overline{\dddot{Sb}}}{\underline{\dddot{As}}} + 2\,\dot{Pb}^3\right\}\frac{\overline{\dddot{Sb}}}{\underline{\dddot{As}}}$$

Rapport sur un Mémoire de M. Piobert, capitaine d'artillerie, sur les Effets de la Poudre.

(Commissaires, MM. Arago, Dulong; Poncelet, rapporteur.)

Exposé de l'état actuel de la question relative aux lois de l'inflammation et aux effets d'explosion de la poudre.

Daniel Bernouilli est le premier qui, dans la Sect. 10e de son *Traité* latin d'*Hydrodynamique*, imprimé à Strasbourg en 1738 (pag. 234 et suiv.), ait tenté de résoudre la partie de cette question qui concerne les effets de la détente des gaz de la poudre dans l'âme des bouches à feu : il compare l'action de ces gaz à celle d'une masse égale d'air comprimé, dont la densité serait, à chaque instant, constante par toute l'étendue occupée, et proportionnelle à la tension, suivant le principe de Mariotte. Ces hypothèses, qui supposent l'inflammation de la poudre instantanée, ont long-temps servi et servent encore aujourd'hui de base au calcul des vitesses initiales imprimées aux boulets, dans les écoles d'artillerie, quoique Bernouilli ait lui-même reconnu, par l'application de ses formules aux expériences sur le tir des projectiles, que l'élasticité des gaz de la poudre doit croître dans un plus grand rapport que leur densité.

Robins, qui a publié à Londres, en 1742, un ouvrage fort remarquable sur les *Principes d'artillerie*, n'a pas peu contribué à maintenir ces maximes en soutenant, par le raisonnement et des expériences spécieuses dans le genre de celles déjà entreprises par Hauksbée, que les effets dont il s'agit sont les mêmes que ceux de l'air atmosphérique condensé à un degré pareil ($\frac{1}{244}$ du volume à l'état naturel), et qui recevrait subitement, ou dès les premiers instans de l'inflammation, un excès de tension dû à la chaleur développée (celle du fer chauffé à blanc), excès qu'il évalue au triple de la pression relative à la température moyenne de l'air; ce qui porte à 1,000 atmosphères seulement, la pression totale ou initiale que Bernouilli avait estimée à 10,000 atmosphères, et que d'autres ont portée jusqu'à 45,000 et 100,000 atmosphères.

Tel était l'état des connaissances chimiques et physiques à cette époque, que Robins, en se fondant sur l'opinion de Hales (1), et sur ses propres expériences, met en doute si la poudre elle-même n'est point de l'air naturel condensé dans les molécules du salpêtre.

Léonard Euler, dans les nombreuses annotations qu'il a faites à sa traduction allemande de l'ouvrage de Robins, combat l'hypothèse de l'instantanéité de l'inflammation de la poudre et de la densité des gaz proportionnelle à la tension, loi qu'il admet seulement pour de faibles variations du volume primitif de ces gaz; il remarque aussi, pour la première fois, que, dans le tir des projectiles, la tension, loin d'être à chaque instant constante pour toute l'étendue occupée par les gaz,

(1) *Statique des végétaux.*

varie, au contraire, en chaque point, à cause du mouvement imprimé à leurs molécules, et de telle sorte qu'étant la plus forte près du fond de l'âme ou de la culasse, elle est précisément la plus faible près du boulet dont la vitesse initiale doit ainsi en être amoindrie. Enfin, il observe qu'une partie de la force élastique de ces mêmes fluides est employée à vaincre leur propre inertie, qui est très comparable à celle du boulet, puisque leur masse est souvent la moitié de celle de ce dernier. Mais, obligé de confesser l'impuissance de l'analyse de cette époque pour résoudre une semblable question, qui dépend du calcul aux différentielles partielles dont les progrès sont presque entièrement dus aux géomètres de nos jours, il est conduit à admettre que ces causes d'affaiblissement de la vitesse des projectiles doivent exercer une assez faible influence, ou plutôt il admet qu'une partie des matières de la poudre n'est point enflam[illegible] et ajoute son inertie à la résistance du projectile. Peu satisfait néanmoins de cette manière de traiter la question, et toujours dominé par l'idée de faire cadrer les résultats du calcul avec ceux de l'expérience, il finit par se jeter dans une voie de solution peu digne de son génie, et qui est fondée sur une théorie de la constitution physique des gaz tout-à-fait hypothétique, et qu'on trouve exposée dans une dissertation du tome II des *Mémoires de l'Académie de Saint-Pétersbourg*, pour l'année 1727.

C'est d'ailleurs à cet illustre géomètre que l'on doit les premières tentatives pour soumettre au calcul la question de la résistance des parois cylindriques des bouches à feu contre les effets de l'explosion de la poudre, ainsi que la détermination de la charge du maximum

d'effet, que l'expérience fixe aujourd'hui à la moitié environ du poids du boulet, pour les canons ordinaires. Quoique les résultats de ces calculs n'aient point toute l'exactitude désirable, on ne peut cependant s'empêcher de reconnaître qu'ils ont indiqué la voie pour de meilleures solutions.

Frézier, ancien directeur des fortifications à Besançon, auquel on doit un *Traité de la coupe des pierres* encore très estimé de nos jours, et dont les écrits se distinguent par un caractère d'originalité remarquable, Frézier paraît être le premier qui, vers 1747, se soit occupé de déterminer expérimentalement la vitesse d'inflammation des traînées de poudre à l'air libre (1); il prouva que cette vitesse croît à peu près comme la racine carrée des sections constantes de ces traînées; résultat qui avait été simplement entrevu par Dulacq, à l'aide de raisonnemens qui seraient aujourd'hui fort peu goûtés des physiciens (2). Frézier démontra en outre, par l'expérience, que cette loi n'a pas lieu pour la composition des cartouches d'artifice, dont la vitesse d'inflammation est sensiblement indépendante de la grandeur des sections, tandis que sa force de réaction croît, au contraire, très rapidement avec cette grandeur.

Le célèbre d'Arcy, qui a consigné ses premières recherches sur l'artillerie dans un Mémoire imprimé parmi ceux de l'ancienne Académie des Sciences, pour 1751, et dont l'*Essai sur la théorie de cet art* a paru en 1760, est arrivé à des résultats analogues quant aux traînées de

(1) Voyez son *Traité des feux d'artifice*, p. 112 de la 2e édition, publiée chez Jombert en 1747.

(2) *Théorie nouvelle du mécanisme de l'artillerie*; Paris 1741.

aux longueurs d'âme parcourues, comme c'est aussi à lui que paraissent être dues les premières expériences directes propres à démontrer, pour les bouches à feu ordinaires, la non-instantanéité de l'inflammation dont on pouvait encore douter, malgré les expériences, sur les traînées de poudre, qui ont été mentionnées plus haut. Ce dernier fait d'ailleurs à été contaté depuis, de la manière la plus positive, par le chevalier d'Antoni et le comte de Rumford.

L'ouvrage fort remarquable du premier est intitulé : *Examen de la poudre*; il a paru à Turin en 1765, et a été traduit en français en 1773, par le vicomte de Flavigny : c'est un modèle de déductions logiques et de critique expérimentale, qui, aujourd'hui même, a fort peu perdu de son intérêt primitif. L'auteur démontre, par des expériences ingénieuses, 1° que la poudre n'est qu'imparfaitement comburée dans l'intérieur des bouches à feu ordinaires, lorsque les charges sont peu fortes par rapport à la longueur de l'âme, ou que la résistance opposée à l'action des gaz est trop faible pour ralentir convenablement leur sortie; 2° que l'inflammation se propage d'un grain à l'autre, par les surfaces externes, avec une vitesse beaucoup plus grande qu'elle ne le fait dans l'intérieur de leur masse propre, et qui dépend de la grandeur des intervalles et de l'*état de tension* de l'air qui les séparent; 3° que, quelle que soit la rapidité apparente de la combustion d'un même grain de poudre, cependant elle s'opère dans un temps fini, et dont la durée est d'autant plus appréciable que la grosseur de ce grain est plus forte, la composition restant la même; 4° que l'état hygrométrique de l'air ambiant peut exercer

une influence sensible sur la vitesse d'inflammation, sur la tension finale des gaz et sur les effets de la poudre dans l'intérieur des canons, etc.

De là l'auteur conclut que l'inflammation de chaque grain et des grains circonvoisins se faisant toujours successivement dans chaque espèce de poudre, la différence d'effets qu'on y remarque dépend, non seulement de la grosseur de ces grains, de la proportion et de la qualité des matières qui y entrent, mais encore de la capacité dans laquelle s'opère la combustion, de l'état de l'atmosphère et de la résistance plus ou moins grande opposée au développement des gaz.

D'Antoni entreprend même de déterminer, par des expériences directes, le plus grand effort des gaz enflammés de la poudre enfermée dans un espace clos de toutes parts, et qui ne communique avec l'air extérieur que par une simple lumière; le résultat auquel il arrive ainsi est à peu près le double (1,800 atmosphères) de celui qu'avait obtenu Robins, dans des circonstances et des hypothèses, il est vrai, très différentes et qui ont déjà été mentionnées précédemment. Enfin, d'Antoni essaie de déduire, par l'expérience et le raisonnement, la loi même des pressions et du mouvement des projectiles dans l'âme des bouches à feu; mais on doit avouer qu'ici, comme pour tout ce qui concerne les lois de l'inflammation successive de la poudre et de la combustion de chaque grain en particulier, les résultats se bornent à des observations, à des faits trop peu précis pour servir de base à aucune théorie mathématique du-

auraient besoin d'être variées et répétées pour conduire à des résultats exempts de toute cause d'incertitude, résultats qu'il faut, au surplus, se garder de confondre avec ceux que Lambert a essayé de déduire des expériences de d'Arcy sur la tension des gaz pendant le mouvement même des projectiles ; car, malgré l'analogie des formules empiriques qui en représentent la loi dans les deux cas, il est bien évident que les circonstances physiques sont, dans le fond, très distinctes à cause de la non-instantanéité de l'inflammation et de la combustion de la poudre.

Les mêmes motifs nous dispensent d'insister sur les recherches de Hutton (1), les observations de Lombard (2) et de quelques autres relativement à la tension maximum ou variable des gaz de la poudre, recherches qui sont toutes postérieures à celles dont il vient d'être parlé, et qui reposent, la plupart, sur des hypothèses tout-à-fait arbitraires, ou sur des appréciations peu exactes et peu fondées en principe.

Ce n'est point non plus le lieu de citer les tentatives faites par les chimistes et les physiciens, dans un but analogue, et spécialement pour découvrir la constitution des gaz enflammés de la poudre ; il nous suffira de mentionner celles du comte de Saluces, de Proust et de M. Brianchon, savant professeur aux écoles d'artillerie,

---

(1) *Nouvelles expériences d'artillerie faites pendant les années de 1787 à 1791*, traduction de M. O. Terquem, Paris, 1822. Voyez plus particulièrement les p. 205 et suiv. de cet ouvrage.

(2) Voyez les notes que ce célèbre professeur a ajoutées à sa traduction des *Nouveaux principes d'artillerie* de Robins, commentés par Léonard Euler.

qui, dans un intéressant mémoire imprimé en 1822 dans le *Journal de Physique et de Chimie*, a tenté d'apprécier, par des considérations ingénieuses, la force absolue et initiale des gaz dont il s'agit. La nature intime des réactions qui s'établissent entre les divers élémens de la poudre, le degré véritable de la température qui en résulte, la loi de la tension des gaz et des vapeurs en fonction du volume, que, par analogie, on suppose, dans ce degré élevé, être la même que celle de Mariotte, vérifiée seulement pour l'air et des tensions qui n'excèdent point 27 atmosphères (1); toutes ces données, et beaucoup d'autres non moins essentielles, laissent encore, de nos jours et malgré les découvertes des plus célèbres physiciens (2), trop d'incertitude pour qu'on puisse espérer d'arriver, par cette voie, à une solution satisfaisante et vraiment utile de la question.

En supposant d'ailleurs qu'on y parvienne, on n'aurait encore vaincu que les premières difficultés du problème qui consiste à déterminer les effets explosifs de la poudre; car, il ne s'agit pas seulement, comme on l'a vu, de trouver l'effort absolu ou final des gaz enflammés de cette poudre, dans un espace clos de toutes parts et dont le volume aurait un rapport quelconque avec le

---

(1) Voyez les belles expériences de MM. Dulong et Arago, entreprises en 1829, par ordre de l'Académie, pour déterminer les forces élastiques de la vapeur d'eau à de hautes températures.

(2) Nous citerons plus particulièrement, à cause de l'application qui en a été faite à la question présente, celle de M. Gay-Lussac sur la loi de dilatation des gaz en fonction de la température, loi vérifiée depuis par MM. Dulong et Petit, pour les degrés élevés de l'échelle thermométrique, et par H. Davy pour toutes les pressions.

sien propre, mais bien de découvrir quelle est la manière dont ces gaz se comportent mécaniquement, lors de leur formation et de leur détente successives, dans l'intérieur d'une bouche à feu ou d'une mine dont les parois sont plus ou moins susceptibles de céder à leur action, et absorbent des portions de leur calorique qui varient avec la température, l'épaisseur et l'étendue de l'enveloppe, avec la durée du contact, etc. Or, en mettant même de côté cette dernière cause, qui, en raison de la rapidité du phénomène, paraît généralement exercer peu d'influence dans les circonstances ordinaires; en supposant encore que, d'après des expériences spéciales, on parvienne à découvrir les lois de la formation successive des gaz, et à tenir compte exactement de leur capacité pour la chaleur sous les volumes variables qu'ils occupent pendant leur détente, il faudrait, de plus, avoir égard à l'état du mouvement de leurs molécules, à la résistance qu'elles opposent, par leur inertie, à l'action de la force élastique, dans les différentes régions de la masse qu'elles constituent; question qui est entièrement du ressort du calcul, quand la loi des tensions, en fonction du volume, est donnée *à priori*, ou par l'expérience, et dont Euler, comme on l'a déjà fait observer plus haut, a seulement entrevu les véritables élémens de solution.

C'est à l'illustre Lagrange qu'est due la première tentative d'une semblable solution qu'il avait consignée dans un écrit trouvé parmi ses papiers, et dont M. Poisson a fait imprimer, avec quelques développemens, l'extrait dans le 21e cahier du *Journal de l'École Polytechnique* (septembre 1832). Lagrange suppose que l'inflammation

est instantanée; que la densité initiale des gaz est constante pour toute l'étendue qu'ils occupent dans l'intérieur de la bouche à feu et égale à celle de la poudre; qu'enfin elle varie, d'une tranche à l'autre, pour tous les instans du mouvement, et que la tension, au lieu de lui être simplement proportionnelle d'après la loi de Mariotte, croît comme une certaine puissance constante du nombre qui en exprime la valeur dans les divers états de détente du fluide élastique.

Dans cette solution, qui dépend d'équations aux différentielles partielles du 2e ordre de la forme la plus simple, mais d'un degré indéterminé, on tient compte à la fois du mouvement des différentes tranches du gaz, de celui du boulet et de la vitesse de recul de la pièce; et, quoique les résultats de l'intégration se réduisent à quelques formules particulières, restreintes aux anciennes hypothèses de Bernouilli, de Robins et d'Euler, cependant on doit reconnaître qu'ils auront été utiles aux géomètres, en précisant parfaitement la nature et l'étendue de la question envisagée sous le point de vue analytique.

Dans un Mémoire inédit, présenté à l'Académie des Sciences, le 26 mai 1833, par M. le capitaine d'artillerie Piobert, cet officier avait essayé de donner une solution plus complète de l'équation différentielle de Lagrange, et qui ne restreignît pas à des hypothèses trop particulières les conditions relatives à l'état initial des fluides élastiques de la poudre; il y était parvenu en comparant directement, et par un artifice ingénieux, cette équation aux équations de même forme qui expriment les oscillations du mouvement aux deux limites

de la colonne fluide ; mais cette solution, qui a cela de particulier qu'elle est indépendante des fonctions périodiques qu'on voit se reproduire si souvent dans l'analyse aux différentielles partielles, n'a paru, à son tour, devoir être considérée que comme une intégrale particulière de la question. D'ailleurs, les équations de Lagrange supposent, comme on l'a vu, l'inflammation instantanée, et que la tension soit, aux divers instans, une puissance constante de la densité, hypothèses qui s'écartent beaucoup trop de la réalité pour pouvoir être admises ; c'est pourquoi les commissaires de l'Académie, MM. Poisson, Arago et Libri, chargés de l'examen de ce premier Mémoire de M. Piobert, ont cru devoir inviter l'auteur à compléter son travail en soumettant la solution analytique de la question aux vérifications de l'expérience, qu'il avait lui-même annoncées, et qui ne peuvent qu'ajouter un intérêt très vif, celui de l'utilité, à ses belles recherches sur les effets des gaz enflammés de la poudre. C'est pour satisfaire à ce vœu des commissaires, que M. Piobert présente aujourd'hui, dans le nouveau Mémoire dont nous sommes chargés de rendre compte à l'Académie, les données expérimentales qui, originairement, devaient servir de complément à son premier travail et de point d'appui à ses théories.

L'auteur se propose seulement d'y exposer la partie de ses recherches qui a trait aux lois de l'inflammation et aux effets explosifs des diverses espèces de poudre brûlant à l'air libre ou dans un espace dont les parois sont considérées comme sensiblement invariables pendant la durée de la formation des gaz. Ce Mémoire servira ainsi de préambule ou d'introduction à celui que nous avons

mentionné précédemment, et qui concerne spécialement les effets de ces mêmes poudres, dans l'intérieur des bouches à feu destinées au tir des projectiles.

M. Piobert, déjà connu de l'Académie par les intéressantes et utiles expériences qu'il a entreprises, en commun avec M. Morin, sur les effets de percussion et de pénétration des projectiles, expériences dont il vous a été rendu un compte favorable l'an dernier, M. Piobert a été appelé, en premier lieu, à s'occuper des lois de l'inflammation de la poudre et de ses effets dans l'intérieur des bouches à feu, à l'époque où il fut question de réformer complétement l'ancien matériel de notre artillerie, et lorsqu'il s'est agi notamment d'établir les nouveaux obusiers et les affûts du système actuel, dont les proportions à la fois légères et solides, ainsi que les épaisseurs de métal en chaque point de l'âme, ont été réglées d'après les formules et les théories de cet officier.

Plus tard, la solution de ces mêmes questions a servi de base aux leçons qu'il a été chargé de professer sur la construction du matériel de l'artillerie, à l'école d'application de Metz. La théorie est appuyée, dans ces leçons, de données d'expériences, d'applications spéciales, que M. Piobert ne s'est pas cru autorisé à insérer dans le présent travail, mais qui sont connues des commissaires, et dont l'absence ne saurait ainsi diminuer, aux yeux de l'Académie, le mérite réel des ingénieuses recherches que nous allons essayer d'analyser aussi succinctement qu'il nous sera possible.

Analyse de la partie du Mémoire de M. Piobert, qui concerne les lois de l'inflammation et de la tension des gaz de la poudre.

Des expériences en bloc, telles que celles qui concernent les vitesses initiales des projectiles, et dans lesquelles les phénomènes se présentent avec toutes leurs complications, ne paraissent pas propres à faire découvrir les véritables lois de l'action des gaz enflammés provenant de la poudre. Les plus belles découvertes de la physique et de la chimie modernes sont là, en effet, pour démontrer que c'est en isolant, en analysant avec soin les faits, en les décomposant, pour ainsi dire, dans leurs élémens primitifs et essentiels, afin d'étudier et d'apprécier séparément l'influence des différentes causes, qu'on peut espérer pouvoir ensuite recomposer les effets généraux, par une véritable synthèse ; telle est aussi la marche suivie par M. Piobert pour arriver à une théorie des effets de la poudre dégagée de toute hypothèse. Il a commencé par étudier les lois de la combustion d'un seul grain pour parvenir ensuite à celles de l'inflammation d'un ensemble de grains ou d'une masse de poudre quelconque ; mais, comme la petitesse des dimensions des grains en usage, même de ceux de la poudre à canon, qui ont au plus deux millimètres et demi de diamètre, ne permet pas d'observer distinctement le progrès d'une déflagration qui dure au plus $\frac{1}{10}$ de seconde, et ne présente aux yeux qu'une atmosphère enflammée qui naît et disparaît sans phases intermédiaires, l'auteur a été conduit successivement à soumettre à l'expérience

des grains sphériques de plus en plus gros, de la même matière ou composition, jusqu'à se servir, en dernier lieu, de grains qui pesaient 0k,327, 1k,094 et 2k,487.

Ici la durée entière de la combustion a pu être mesurée avec exactitude, à l'aide d'un compteur de Bréguet donnant les dixièmes de seconde ; l'inflammation, portée en un seul point de la surface du grain, se propageait avec une rapidité très grande à toute l'étendue de cette surface, par l'intermédiaire des gaz de la poudre ; puis, à partir de ces premiers instans, dont la durée ne pouvait être appréciée directement, la combustion s'opérait d'une manière progressive et régulière, par couches sphériques d'égale épaisseur, de la surface jusqu'au centre du grain, dont le noyau avait ainsi été complétement soustrait à la déflagration pendant toute la durée de la combustion : fait qu'on s'explique en réfléchissant que la matière de la poudre, en elle-même fort peu conductrice du calorique, formait une masse continue ou privée de pores capables de permettre aux gaz enflammés de se porter directement de la surface jusqu'au centre.

Dans ces phénomènes, d'ailleurs, la marche progressive de la combustion était assez lente pour être facilement observée à l'œil, et pour faire présumer que sa vitesse, mesurée dans le sens des différens rayons, devait être à peu près constante à toutes les distances du centre ; mais l'impossibilité de mesurer exactement la grandeur des espaces parcourus ou des épaisseurs de couches comburées aux divers instans, jointe aux accidens résultant de la réaction des gaz qui, en se développant entre la surface du grain et le plan d'appui inférieur, en frag-

mens enflammés, le noyau de matière non encore brûlée; ces circonstances, disons-nous, qui rendaient parfois les expériences dangereuses pour les spectateurs, ont forcé M. Piobert à recourir à d'autres moyens pour isoler complétement l'inflammation des surfaces de la combustion des parties intérieures.

A cet effet il fit scier, dans des galettes de poudre de guerre, des grains ou parallélipipèdes dont les uns avaient jusqu'à $0^m,360$ de longueur, sur $0^m,024$ à $0^m,040$ de largeur et d'épaisseur, et les autres jusqu'à $0^m,07$ et $0^m,112$ de largeur et d'épaisseur : les premières expériences, tentées avec l'un d'eux qu'on avait placé verticalement, sur un bloc de niveau, en portant le feu à sa partie supérieure, apprirent de suite qu'il était nécessaire de recouvrir les faces latérales et la base de chaque prisme d'une couche de saindoux, et de plonger même cette base dans une nappe d'eau, afin de la soustraire complétement à une combustion anticipée, produite par les jets de gaz et les globules enflammés partant de la partie supérieure. De cette manière, la combustion marcha régulièrement et par tranches parallèles, du sommet jusqu'à la base des prismes, sans s'étendre à leurs faces latérales, condition dont l'absence avait, jusqu'ici, empêché de découvrir les véritables lois du phénomène, et dont l'observation a conduit M. Piobert à reconnaître, par des expériences variées de diverses manières,

1° Que la vitesse de combustion ou de transmission du feu, de tranche en tranche, est la même dans toute l'étendue d'une galette homogène ; 2° que des longueurs égales sont brûlées dans des temps égaux, soit qu'elles

brûlent à la suite les unes des autres, soit qu'on les fasse brûler séparément ou à des époques différentes; 3° que la vitesse de communication du feu, dans l'intérieur d'une même espèce de poudre, ne varie pas lors même que l'étendue des surfaces en combustion passe du simple au quadruple; 4° enfin, que cette constance de la vitesse de combustion, pour des dimensions variables des prismes d'une même espèce de poudre, n'a plus lieu lorsque la matière varie, soit dans sa densité, soit dans la trituration, soit dans la nature de ses composans.

M. Piobert donne, dans un premier tableau, les résultats de dix-sept expériences faites sur des prismes d'une même espèce de poudre, au dosage de guerre en usage, c'est-à-dire composée de 75 parties de salpêtre, 12,5 de soufre, 12,5 de charbon, mais dont la densité seule a varié entre les limites 1,18 et 1,67; il en conclut que la vitesse de combustion diminue suivant une loi assez régulière à mesure que la densité augmente, et qui suit à peu près la raison inverse de cette densité; de sorte que, à égalité de surfaces, les poids de matière brûlée dans un temps donné, sont à peu près les mêmes pour la même espèce de poudre: la vitesse dont il s'agit n'a pas dépassé $13^{mm},75$ par seconde pour la poudre triturée pendant 6 heures dans des tonnes, avec des gobilles de bronze, et sa moindre valeur, relative à une trituration semblable, opérée pendant 9 heures, n'a pas été au-dessous de $11^{mm},32$ par seconde.

Dans un second tableau comprenant les résultats de sept expériences sur des poudres de guerre et de chasse triturées, les unes pendant 20 heures, les autres pendant 11, sous les pilons, l'auteur arrive aux mêmes con-

seur sont brûlées dans des temps égaux et avec la vitesse déterminée par ces mêmes expériences ; ce qui lui permet de calculer, pour des instans successifs, les rapports des volumes de poudre brûlée au volume total des grains, et de s'assurer que ces rapports s'écartent au plus de $\frac{1}{62}$ de ceux qui seraient relatifs aux mêmes instans et à des grains sphériques de dimensions moyennes. La loi fort simple, entre les quantités de poudre brûlée et la durée de combustion, à laquelle l'auteur était parvenu pour ces derniers grains, est donc à peu près suivie dans l'hypothèse la plus défavorable possible sur la forme de ces mêmes grains ; mais, comme il entre 310 grains dans un gramme de poudre de guerre ordinaire, tandis qu'il en entrerait seulement 210 des grains alongés dont il vient d'être parlé, M. Piobert en conclut que ces derniers doivent être mélangés avec un poids égal de grains de 410 au gramme, pour constituer la poudre ordinaire, et, en reprenant les calculs d'après cette supposition, il arrive à un accord plus satisfaisant encore entre les résultats de la formule appliquée soit à des grains sphériques d'une dimension moyenne, soit à des grains mi-partie sphériques et mi-partie alongés.

Quant au diamètre moyen des grains ordinaires, il s'obtient en observant que la densité réelle de la composition est connue aussi bien que le nombre des grains qui entrent dans un gramme, ce qui donne leur poids moyen. D'ailleurs quelle que soit la forme donnée d'un grain, on pourra toujours, connaissant par expérience la vitesse de combustion, calculer mathématiquement la quantité de poudre brûlée à l'air libre, au bout d'un temps assigné, en partant de ce principe constaté par l'expé-

rience : que *des couches d'égale épaisseur sont brûlées dans des temps égaux, sur tout le pourtour du grain.*

De ces données relatives à la combustion d'un seul grain brûlant dans un espace indéfini, M. Piobert s'élève aux relations analytiques mêmes qui font connaître, à chaque instant, la *densité moyenne* des fluides gazeux produits par la combustion d'une masse de poudre ou d'un ensemble de grains enfermés dans une capacité invariable dont le volume est donné *à priori*. Sa solution est essentiellement fondée sur ce que :

1° La matière de la poudre est entièrement convertie à l'état de gaz et de vapeur, pendant la durée fort courte de la combustion des grains ;

2° La vitesse de cette combustion est la même aux divers instans de la formation des gaz, ce qui revient à supposer implicitement qu'elle est indépendante de l'état variable de la température et de la tension ;

3° L'inflammation se propage, pour ainsi dire, subitement à toutes les parties de la masse ou à toutes les surfaces externes des grains.

La première de ces hypothèses est conforme à divers faits bien connus des artilleurs, ainsi qu'aux résultats des observations de Rumford, pourvu qu'on ne suppose pas très petite la masse de la poudre par rapport à la capacité qui la renferme : d'ailleurs elle n'est nullement en contradiction avec l'opinion des physiciens et des chimistes, qui admettent que le sulfure de potassium peut être réduit à l'état de vapeur à la haute température que suppose l'explosion de la poudre (1); mais, quand bien

(1) L'existence de cette vapeur avait été admise seulement comme

même il arriverait qu'une partie notable de la matière fût inerte, les formules plus générales de l'auteur, qui seront bientôt mentionnées, permettraient encore d'en tenir compte, de même qu'elles mettent en état d'avoir égard à la masse des grains non encore comburés ou même enflammés à l'instant que l'on considère.

La seconde hypothèse serait peut-être plus difficile à justifier si l'on ne voulait point admettre, avec l'auteur, que la matière qui constitue chacun des grains de la poudre est assez compacte, assez peu conductrice de la chaleur, pour s'opposer à toutes les pressions et à toutes les températures, à l'introduction instantanée des gaz enflammés dans l'intérieur de leur masse. Encore bien que les faits connus, relatifs aux fusées de guerre et aux bouches à feu de l'artillerie, conduisent à supposer une assez faible influence à la variation de la température et de la tension des gaz sur la vitesse de combustion, vos commissaires n'en croient pas moins devoir appeler l'attention de M. Piobert sur cet objet, et l'inviter à entreprendre des expériences dans la vue de constater cette influence si elle existe.

Quant à la troisième hypothèse relative à la simultanéité de l'inflammation de tous les grains, elle s'applique seulement au cas où les dimensions de la masse de poudre sont assez petites pour permettre de négliger le temps que le feu met à se propager d'une extrémité à l'autre de cette masse, par rapport à la durée de la com-

---

très probable, par M. Brianchon, dans son *Mémoire* déjà cité *sur la poudre*; M. Berthier l'a ensuite démontrée d'une manière positive dans le t. XII des *Annales des Mines* (1832), p. 426.

bustion de chaque grain, circonstance qui se présente dans quelques cas de la pratique.

Maintenant il est facile de concevoir comment M. Piobert parvient à déterminer, dans ces diverses hypothèses, la densité moyenne des gaz qui sont le produit de la combustion d'une masse donnée de poudre, dans une capacité invariable; car cette densité moyenne est le quotient du poids de la poudre déjà brûlée à l'instant que l'on considère, par le volume de la capacité entière, diminué de celui qu'occupe réellement la masse non encore comburée, et qui est connue d'après ce qui précède.

La densité moyenne des gaz ainsi obtenue, se trouve exprimée en fonction du volume de cette même capacité, du volume moyen de chaque grain et de la densité effective de la matière qui le compose; mais, comme, dans la pratique, c'est la densité apparente ou *gravimétrique* que l'on a coutume de considérer, M. Piobert a dû introduire cette donnée dans la formule, à la place des lettres qui expriment le nombre et le volume respectifs des grains, lesquels ne sont point connus *à priori*; de cette manière, la densité des gaz, au bout d'un temps quelconque, est donnée simplement en fonction de la densité apparente, de la densité réelle de la poudre et du rapport de son volume apparent au volume de la capacité qui la contient.

La vitesse avec laquelle le feu tend à se propager d'un point à un autre d'une masse de poudre, pouvant exercer une influence appréciable dans le cas des poudres fines dont les grains brûlent rapidement, et dans celui des bouches à feu ordinaires à charges alongées, M. Pio-

bert a donné la plus sérieuse attention à cet objet dans son Mémoire.

Il y rapporte successivement, à l'aide de plusieurs tableaux, tant les résultats des anciennes expériences de d'Arcy, sur la vitesse d'inflammation des traînées de poudre couvertes ou découvertes, que ceux qu'il a obtenus en faisant varier la nature de l'enveloppe, la densité des grains ainsi que le mode de fabrication du charbon; car c'est une question encore agitée par l'artillerie, que celle de savoir si l'on doit accorder la préférence au charbon noir ou roux, distillé dans des vases clos suivant la méthode des anglais, ou à découvert suivant celle des anciens poudriers, question que ne mettent point en état de décider les résultats, en trop petit nombre, cités par M. Piobert.

D'ailleurs ses expériences sur les traînées de poudre confirment celles de d'Arcy en ce qui concerne l'influence de l'enveloppe sur la vitesse d'inflammation; cette influence est telle que, pour une même espèce de poudre de guerre brûlant à l'air libre, sur le sol, dans un auget découvert, dans un simple saucisson de toile ou dans un saucisson pareil circonscrit par un auget en bois, les vitesses d'inflammation sont respectivement : $2^m,40$, $2^m,48$, $3^m,47$ et $5^m,3$[illegible] par seconde. Ces énormes différences ont conduit l'auteur à entreprendre des expériences sur de longues conduites métalliques analogues à celles des canons de fusil ordinaires, expériences dont il s'occupe en ce moment même, et qui auront aussi l'avantage de faire connaître l'influence du refroidissement des parois sur la vitesse de l'inflammtaion, sinon celle de la tension et de la température des gaz. Il est évident,

en effet, que cette dernière influence, pour être convenablement appréciée, exigerait des dispositifs fort difficiles à réaliser, et qu'elle doit ici jouer un rôle d'autant plus appréciable que la grosseur des grains ou la grandeur des vides qui les séparent est plus considérable.

A l'égard de l'influence propre de la dimension des grains, il y aurait lieu de regretter que M. Piobert se soit simplement contenté de citer les résultats des expériences de d'Arcy, déjà mentionnées dans la partie historique de ce rapport, si une note jointe au texte de son Mémoire, n'avertissait de l'intention où il est de compléter, sur ce point, l'objet de ses recherches.

Quant à la vitesse avec laquelle l'inflammation se propage d'un point à un autre d'une masse de poudre de forme quelconque, par l'intermédiaire des gaz qui se développent successivement à la surface des grains, on peut admettre avec lui, provisoirement, que, dans toutes les circonstances, cette vitesse est constante suivant les différentes directions qui partent du point où l'on a mis le feu, lequel devient ainsi le centre d'une suite de zones sphériques successivement et simultanément enflammées. Il résulterait, en effet, de quelques autres expériences de M. Piobert, non rapportées dans son travail, mais dont il a communiqué récemment les résultats aux commissaires, que la différence qui, d'après d'Arcy, subsiste entre les vitesses d'inflammation des deux traînées de poudre découvertes, dont les sections sont inégales, n'aurait point lieu pour des traînées pareilles enfermées hermétiquement dans un auget ou un saucisson, attendu que la résistance et la tension des gaz y sont sensiblement les mêmes sur tout le pourtour

des diverses tranches ou sections, dont les grains doivent ainsi s'enflammer simultanément.

En se fondant sur cette manière d'envisager le phénomène de l'inflammation, et en ayant de plus égard aux lois de combustion des grains individuels, qu'il avait précédemment établies, l'auteur en déduit d'abord, par une analyse délicate et ingénieuse, les intégrales générales qui font connaître, soit la quantité absolue de gaz formés ou de poudre brûlée au bout d'un temps donné ou lorsque l'inflammation a atteint la zone sphérique relative à ce temps, soit la densité moyenne de ces gaz supposés remplir la capacité du vide primitif de la charge et des parties de cette charge déjà comburées ; ensuite il applique successivement ces formules générales aux cas des charges cylindriques ou prismatiques, qui se présentent le plus fréquemment dans la pratique de l'artillerie, et à ceux des charges sphériques, coniques, pyramidales qui y sont plus rarement employées.

Pour les charges cylindriques qui se rapportent aux bouches à feu ordinaires, le feu est censé appliqué simultanément dans toute l'étendue de la première tranche plane, et se propager uniformément, de tranche en tranche, perpendiculairement à l'axe de la charge.

Pour les charges sphériques, pyramidales et coniques, le feu est censé commencer au centre ou au sommet, et les résultats, qui se présentent sous des formes analytiques assez compliquées, offrent cela de remarquable que, pour toute la période de temps où l'inflammation se propage des premières aux dernières couches, ils sont indépendans de la vitesse de cette inflammation et de l'ouverture de l'angle des secteurs coniques formés par la charge,

quand cette charge occupe précisément tout le volume de la capacité solide où s'opère la combustion ; c'est-à-dire que la densité des gaz formés, au bout d'un temps donné, est la même dans les trois cas, ou pour les trois formes de charges.

Par un nouveau calcul, appliqué à l'hypothèse où l'inflammation serait communiquée simultanément à la surface extérieure d'une charge sphérique remplissant la capacité entière d'un solide creux, M. Piobert prouve, contre l'opinion de plusieurs auteurs, que la masse de poudre brûlée ou la densité des gaz formés, et par conséquent l'effet explosif à un instant quelconque de la déflagration, sont sensiblement plus grands dans le cas dont il s'agit que dans celui où le feu est appliqué au centre même de la charge. Néanmoins on doit remarquer que cette conséquence est entièrement subordonnée à l'hypothèse que la combustion est très rapide, et que le feu se communique, pour ainsi dire instantanément, du point de la surface auquel il a été appliqué, à l'étendue entière de cette surface ; ce qui n'est guère admissible, sans doute, pour le cas des parois métalliques enveloppant de toutes parts la charge.

M. Piobert termine ses applications des formules générales auxquelles il est parvenu, en considérant le cas des charges ou chambres tronconiques, qui est celui des mortiers en usage. Il admet encore ici que le feu est communiqué simultanément à toute l'étendue de la petite base du tronc de cône, et se propage successivement, par tranches planes et parallèles, au surplus de la masse de poudre. Les résultats qu'il obtient, dans les hypothèses déjà indiquées, établissent que la densité des gaz

formés, et par conséquent les effets explosifs, sont ici à peu près les mêmes que pour les chambres cylindriques ou les charges sphériques auxquelles le feu serait appliqué sur toute la surface extérieure ; mais cette circonstance n'aurait lieu que pour la période de l'inflammation dans laquelle la première couche de grains n'est point entièrement brûlée, tandis que, pour la période suivante, qui répond au cas des fortes charges, la densité moyenne des gaz irait constamment en décroissant à mesure que la longueur de ces charges, parcourue par l'inflammation, surpasserait de plus en plus celle qui correspond à la combustion complète de la première couche.

Nous ne croyons point nécessaire de nous étendre sur l'analyse de ces divers résultats et de plusieurs autres exposés dans le Mémoire qui nous occupe ; il nous suffira d'indiquer, en peu de mots, le parti que l'auteur a su en tirer pour soumettre au calcul les effets explosifs de la poudre, dans les hypothèses et les circonstances déjà spécifiées, qui se rapportent toutes, comme on l'a vu, au cas où l'enveloppe qui contient les charges est supposée sensiblement invariable, et n'est pas extrêmement grande d'ailleurs par rapport à leur propre volume.

On se rappelle que le comte de Rumford a essayé de déterminer empiriquement et d'après le résultat d'expériences directes, la loi que suivent les tensions absolues des gaz de la poudre, brûlée dans un espace invariable, en fonction du rapport du volume occupé par la charge à la capacité entière. M. Piobert fait remarquer que les grains de cette poudre ayant été, d'après l'observation

même de ce célèbre physicien, entièrement comburés dans chaque expérience, et convertis à l'état gazeux comme le sont, aux premiers instans de l'explosion, toutes les poudres à composition sensiblement neutre, on peut déduire de la loi dont il s'agit une autre relation dans laquelle la tension des gaz est simplement exprimée en fonction de leur densité moyenne correspondante ; car le volume de l'enveloppe demeurant constant, le rapport mentionné ci-dessus est directement proportionnel à cette densité pour chaque charge de poudre, et peut ainsi être éliminé de la formule qui le renferme, et qui exprime alors que *la pression croît comme la densité des gaz, élevée à une puissance égale à l'unité augmentée d'un nombre proportionnel à cette même densité*. L'expression de cette dernière en valeur de la tension étant, à son tour, substituée dans les formules relatives aux lois de la combustion que nous avons précédemment fait connaître, met à même de calculer, pour chacun des instans de l'explosion d'une charge de poudre donnée, enfermée dans une enveloppe invariable, la force élastique des gaz qui sont le produit de cette combustion.

L'auteur discute ici, avec beaucoup de sagacité, les circonstances par lesquelles les résultats des expériences de Rumford peuvent différer de ceux qu'on obtiendrait dans des expériences entreprises sur les bouches à feu ordinaires, et avec la poudre de guerre en usage. Ces circonstances, qui ont déjà été indiquées au commencement de ce rapport, et dont les plus essentielles concernent le dosage de la poudre et la nature particulière de l'appareil employé, ces circonstances, disons-nous, n'ont point paru à M. Piobert apporter, dans les résultats, des

différences assez grandes pour qu'on doive s'interdire toute application des formules qu'il a obtenues, jusqu'à ce que les expériences qu'il poursuit en ce moment à Metz, sur une très grande échelle, aient permis d'apprécier avec exactitude l'influence du dosage et de la conductibilité des parois des bouches à feu, car les faits déjà connus prouvent que cette influence est, entre certaines limites, tout-à-fait inappréciable, ou du moins se confond avec celle des différentes causes accidentelles qui, dans le tir des projectiles, peuvent faire varier les effets dynamiques ou dilaniateurs de la poudre (1).

Analyse de la partie du Mémoire qui concerne les applications de la théorie aux effets de la poudre dans les projectiles creux et les bouches à feu.

Nous voici parvenus à la partie du Mémoire de M. Piobert qui renferme les applications des formules et des données expérimentales relatives aux lois de l'inflammation de la poudre, à l'appréciation des effets que les gaz résultant de la combustion, peuvent produire dans l'intérieur d'enveloppes solides telles que celles des obus, grenades, pétards de guerre ou de mines, etc. ; car

(1) Les expériences faites en Suède et en Hollande à des températures de 12 à 15 degrés au dessous de 0, et avec des pièces échauffées jusqu'à 120 degrés, n'ont laissé apercevoir aucune différence sensible dans les effets balistiques. Il y a plus, d'Antoni regarde comme un fait d'expérience incontesté que la portée des pièces échauffées par le soleil ou par les coups précédens, est moindre que celle des mêmes pièces non échauffées (*Examen de la poudre*, p. 52 et 66 de la traduction du vicomte de Flavigny).

on doit se rappeler que l'auteur réserve pour un second Mémoire, la partie des applications qui concerne les effets de la poudre dans des parois compressibles ou en partie mobiles, comme il arrive pour les bouches à feu destinées à lancer des projectiles. Si l'on a suivi attentivement ce que nous venons de dire de la partie, en quelque sorte théorique, du Mémoire qui nous occupe, on verra que la question consiste simplement à rechercher, dans chaque cas, la tension finale ou maximum des gaz produits par une quantité donnée de poudre enfermée dans une capacité solide dont le volume est plus ou moins grand par rapport à celui de cette charge, puis d'égaler la pression totale due à cette tension, à la résistance qui est opposée par la ténacité de la matière de l'enveloppe.

Dans la solution de ce problème, M. Piobert suppose que la pression se répartisse uniformément sur tout le pourtour intérieur du vide; que les dimensions de ce vide et les distances de la charge aux parois soient assez petites pour qu'on puisse négliger l'action de la gravité sur les molécules gazeuses, ainsi que l'influence de la vitesse que ces molécules auraient acquise avant d'atteindre ou de choquer les parois. Si ces parois sont assez résistantes pour ne pas rompre sous l'action finale des gaz de la poudre, ceux-ci venant à se refroidir d'une manière très rapide, diminueront de tension jusqu'à ne plus conserver qu'une force élastique assez faible, et qu'on peut calculer approximativement d'après le résultat des expériences connues; mais si la tension maximum des gaz et des vapeurs atteint ou surpasse celle qui est nécessaire pour rompre l'enveloppe, la séparation aura

lieu, d'abord suivant la section de moindre résistance, puis successivement selon une série de sections dont le nombre croîtra avec la charge, ainsi que le constate l'expérience pour les projectiles creux, tels que les grenades et les obus.

La théorie de la résistance des solides montre que, dans une sphère creuse d'épaisseur uniforme, la section de plus facile rupture est un plan diamétral dont la direction est indéterminée tant qu'on suppose le métal homogène ; mais pour les grenades et les obus de l'artillerie, cette section doit contenir l'*œil* ou l'ouverture par laquelle on introduit la poudre, et qui, indépendamment de cette cause d'affaiblissement, donne encore lieu à une émission de gaz dont l'effet est de diminuer la tension et la densité moyennes à l'instant où la charge est brûlée. M. Piobert suppose que, pour les différens calibres, cette perte demeure proportionnelle à l'aire de l'ouverture et à la densité totale ou moyenne dont il s'agit, et, de cette hypothèse fondée sur l'analogie, il déduit, en s'appuyant sur la formule empirique de Rumford, une équation d'équilibre qui exprime les conditions de la rupture produite sous la charge minimum de poudre, et qui est propre à faire connaître dans chaque cas la tenacité de la matière de l'enveloppe quand la perte proportionnelle de gaz est donnée, ou, réciproquement, le nombre qui exprime cette perte quand la tenacité est connue. Appliquant ensuite cette relation aux résultats d'expériences faites, en 1833, dans les forges de la Moselle, et postérieurement, sur la rupture d'obus de 6 pouces, en fonte douce et truitée, il en a conclu que, pour les dimensions de

l'œil de ces obus, la perte, en poids, de gaz ou de poudre, est, très approximativement, de $\frac{1}{6}$; ce qui fixe généralement la grandeur du nombre ou coefficient qui exprime la perte proportionnelle dans chaque cas, et permet ainsi de calculer la charge minimum de poudre capable de faire éclater un projectile creux quelconque, dont les dimensions et la tenacité de la matière sont connues *à priori*.

Dans la vue de vérifier les formules qui donnent cette charge, et d'apprécier l'influence que pourraient avoir d'autres causes sur les circonstances du phénomène, il a entrepris une vaste suite d'expériences sur l'éclatement de projectiles creux de 20 espèces différentes, et qui variaient, soit par la grandeur des calibres, soit par l'épaisseur des parois : 14 de ces espèces, inusitées dans l'artillerie, ont eu pour objet d'étendre ou de compléter la série des épaisseurs et des diamètres; chaque obus n'a été éprouvé qu'une seule fois, mais on a fait varier la quantité de poudre, pour un même calibre, de manière à rapprocher le plus possible entre elles les charges produisant la rupture de celles qui ne l'occasionaient pas, et dont les moyennes valeurs devaient ainsi correspondre aux résultats déduits directement du calcul.

Deux premiers tableaux de ces expériences (relatifs, l'un à la fonte douce, et l'autre à la fonte truitée, dont les tenacités sont respectivement de 1350 et 1140 kil. par centimètre carré) confirment, de la manière la plus satisfaisante, c'est-à-dire à quelques grammes près de poudre, sur 3 à 4 cents, les formules de M. Piobert, qui a consigné dans ces mêmes tableaux toutes les autres données du calcul ou de l'expérience qui peuvent

intéresser la théorie ou la pratique, tel que le nombre et le poids des éclats, etc.

Deux derniers tableaux, non moins étendus et relatifs aux projectiles creux du plus gros calibre, conduisent à des vérifications également satisfaisantes des formules, dans tous les cas où la distance entre la charge et la paroi opposée du projectile est assez faible pour qu'on soit dispensé d'avoir égard à la force vive d'arrivée ou au choc des molécules gazeuses contre cette paroi. Mais ceux des résultats qu'ils renferment, qui se rapportent spécialement aux cas où la distance dont il s'agit a varié entre $0^m,095$ et $0^m,135$, prouvent, en même temps, que cette force vive peut exercer, sur les effets dilaniateurs de la poudre, une influence très appréciable; c'est ce que l'auteur a surtout cherché à mettre en évidence en remplissant, en partie, le vide des projectiles, par des balles dont le choc a occasioné la rupture sous des charges encore plus faibles que celles qui avaient rompu les enveloppes dans les cas qui précèdent.

Cette influence du vide laissé entre la charge et les parois ou la résistance qui reçoit le choc, avait déjà, pour le cas des canons ordinaires, attiré l'attention des anciens auteurs, parmi lesquels encore il convient de citer Robins, Euler et Hutton; elle a même été remarquée des mineurs (1) qui ont constaté l'avantage de ce vide dans le bourrage des fourneaux de mines et des pétards;

(1) *Mémoire sur la fortification souterraine*, par le général du génie Marescot, IIe cahier du *Journal de l'Ecole polytechnique*, p. 244, notes. Voyez aussi le résumé des expériences de ce général, inséré parmi les *Mémoires de l'Institut national*, de l'an IX. On trouve

mais on ne connaît pas assez le rôle que jouent, dans ces phénomènes, la réaction élastique, le ressort de l'air compris entre les parois et la charge, mis en jeu d'ailleurs par l'action du calorique, pour pouvoir affirmer que l'augmentation d'effet dont il s'agit soit uniquement le résultat du choc direct des molécules gazeuses, ainsi que l'admet l'auteur d'après Robins; augmentation qui ne deviendrait sensible d'ailleurs que pour des intervalles d'au moins 8ᶜ, et qui le serait de plus en plus, à partir de ce point, sauf dans les canons très alongés, qui permettent au gaz une longue détente, et à la poudre de s'enflammer complétement avant la sortie des projectiles.

Les dernières pages du Mémoire que nous analysons sont entièrement consacrées à l'examen de l'influence de la grosseur des grains et de leur densité sur les effets balistiques de la poudre dans le mortier-éprouvette, les fusils et les canons; question du plus haut intérêt sous le point de vue pratique, et qui, par la nature des circonstances qui accompagnent l'action des gaz pendant leur détente, semblerait rentrer plus particulièrement dans le but du second Mémoire, où M. Piobert se propose d'examiner spécialement les lois et les effets de cette détente sur les vitesses initiales des projectiles; mais on doit remarquer qu'il ne s'agit ici que d'une appréciation *à priori*, en quelque sorte en gros, de l'in-

---

également des considérations ingénieuses relatives à cet objet, dans un intéressant *Mémoire sur la théorie des pétards*, inséré au 7ᵉ numéro du *Mémorial du Génie*, par le lieutenant J.-J. Blanc, p. 223 et suivante.

fluence du volume et de la densité des grains sur le développement de la tension ou de la densité moyenne des gaz aux premiers instans de la combustion, pour lesquels on peut supposer le volume de ces gaz sensiblement invariable. Or cette appréciation, considérée en elle-même et abstraction faite des effets balistiques qui en peuvent résulter, est une conséquence nécessaire des théories et des formules précédemment établies par l'auteur, qui se propose seulement ici de montrer que les résultats du calcul sont en harmonie avec les faits déjà connus, et peuvent servir à en expliquer l'apparente bizarrerie ou contradiction.

Des expériences entreprises en Angleterre et en France sur le fusil et le mortier-éprouvette, ont mis en complète évidence l'influence de la dimension des grains dans le cas des petites charges de poudre comparées au poids des projectiles. Pour le mortier d'épreuve, dont le globe en bronze pèse 60 livres, et qui est lancé sous l'angle de 45°, par une charge de 30 grammes de poudre seulement, cette influence est telle que les portées diminuent d'une manière très rapide à mesure que la grosseur des grains augmente, et diminuent jusqu'à devenir nulles quand la charge est constituée d'un seul grain, le globe cessant alors de quitter la pièce, et les gaz s'échappant à mesure de leur formation par le *vent* ou *jeu* et par la lumière. Cette influence de la grosseur des grains est même apparente pour des charges de 92 grammes, comme on le voit par les résultats d'expériences que l'auteur a rapportés, ainsi que les précédens, dans deux tableaux de son Mémoire. Quant à l'influence de la densité réelle des grains, elle se manifeste égale-

ment dans une autre série d'expériences relative à la même charge de 92 grammes, dont les résultats se trouvent consignés dans un troisième tableau de ce Mémoire. Pour la poudre à gros grains, elle est telle, que la portée peut passer du simple au double, quand la densité descend elle-même de 1,8 à 1,3; mais les variations sont beaucoup moindres pour la poudre à grains très fins que pour celle à gros grains.

En général, l'influence, soit de la densité, soit de la grosseur des grains, sur les portées ou effets balistiques, diminue à mesure que les charges de poudre, le temps de la combustion et les calibres des bouches à feu augmentent. Or ces faits de l'expérience et beaucoup d'autres, sont d'accord avec les résultats numériques qui se déduisent des calculs de M. Piobert, et qui se trouvent consignés dans un tableau fort étendu également annexé à son Mémoire; toutefois il convient de rappeler que cet accord est essentiellement fondé sur l'appréciation, *à priori*, de l'influence de la durée de l'action des gaz sur les projectiles dans chaque cas; de sorte qu'il reste encore à le démontrer d'une manière absolue, et en tenant compte exactement des effets de la détente des gaz et du mouvement des projectiles dans l'âme des bouches à feu.

Cette circonstance ne saurait empêcher de conclure provisoirement, avec M. Piobert, que la combinaison des densités réelle et apparente de la poudre avec la grosseur des grains, peut produire ces grandes variations d'effets qui ont été remarquées à différentes époques, et qui ont été souvent prises pour des anomalies dues aux qualités chimiques de la matière, ou plus spéciale-

chent aux modes de dosage et de manipulations usités dans chaque pays, modes dont l'influence sur ces effets n'est ainsi que secondaire, et n'a pas l'importance qu'on est généralement disposé à lui attribuer.

Il résulte de l'examen et des discussions qui précèdent, que jusqu'ici l'on n'avait point analysé avec l'exactitude désirable les phénomènes de la déflagration et de l'explosion des gaz de la poudre; que d'Arcy, Lambert, d'Antoni, Rumford, etc., avaient simplement constaté quelques unes des particularités de ces phénomènes, sans les assujétir dans leur ensemble à des mesures ou à des lois précises; que M. Piobert est parvenu, dans ce premier Mémoire, à soumettre au calcul les principaux élémens d'une question qui paraissait devoir y rester étrangère, attendu la complication des effets, la faible durée du phénomène et le grand nombre des causes physiques qui pouvaient influencer les résultats; qu'enfin ce savant et modeste officier a confirmé ses ingénieuses théories d'une manière qu'on peut dès à présent considérer comme satisfaisante, par des applications, des expériences et des faits qui doivent inspirer une entière confiance.

Vos commissaires sont d'avis que M. Piobert, auquel l'artillerie française doit déjà de si utiles applications scientifiques, n'a pas seulement ajouté aux travaux de ses prédécesseurs, mais qu'il s'est aussi frayé une route nouvelle et sûre qui pourra par la suite conduire à d'importantes découvertes; ils croient devoir l'inviter à poursuivre et à compléter en quelques points l'objet de ses premières recherches, qu'ils jugent très dignes de l'approbation de l'Académie, et dont, en conséquence,

ils ont l'honneur de vous proposer l'insertion dans le *Recueil des Savans étrangers*.

Ces conclusions sont adoptées par l'Académie.

Extrait d'un Mémoire sur la Théorie d'un Traitement des Minerais de Fer dans les hauts-fourneaux, et Exposé de plusieurs Principes nouveaux sur le mode d'action du Carbone considéré comme réactif réducteur et carburant;

PAR M. F. LE PLAY, INGÉNIEUR DES MINES (1).

Le carbone semble présenter de grandes anomalies au milieu des autres corps simples : c'est le seul principe fixe parmi les élémens essentiels des composés organiques, et parmi les dix ou douze corps simples qui, par la variété de leurs réactions, soit entre eux, soit sur les autres corps, occupent la plus grande place dans l'histoire des phénomènes chimiques.

Pour n'insister ici que sur les anomalies qu'on a voulu principalement expliquer dans ce mémoire, le carbone possède seul la propriété de réagir vivement sur d'autres corps également fixes, par un contact fort imparfait ou même tout-à-fait insignifiant. Tel est le phénomène que présente la cémentation des oxides et des métaux tou-

(1) L'extrait du mémoire a été rédigé par M. Le Play.

chés seulement à leur surface extérieure par le carbone; phénomène dans lequel un fragment de ces corps, quelque volumineux et quelque compacte qu'il soit, se trouve réduit, puis carburé, jusqu'au centre de la masse.

Ce phénomène n'étant comparable à aucun autre, et ne se présentant avec les mêmes circonstances pour aucun corps autre que le carbone, la cause en est restée complétement inconnue jusqu'ici, et il n'est pas étonnant qu'on soit dans la même ignorance à l'égard de la théorie de la plupart des opérations métallurgiques où l'on emploie le carbone comme réactif réducteur et carburant. Toute tentative de théorie sur les phénomènes qu'on y observe comprenait toujours, en effet, les deux propositions suivantes : 1° la substance à élaborer se réduit ou se carbure par cémentation; 2° la cause de la cémentation est inconnue.

Ne serait-ce pas faute d'avoir apprécié les circonstances les plus essentielles du phénomène de la cémentation que l'on a été conduit à l'attribuer à une cause mystérieuse distincte des forces chimiques ordinaires? Telle est la question que je crois avoir résolue affirmativement.

En visitant en 1829 les usines à zinc du nord de l'Allemagne, dans lesquelles on prépare ce métal en chauffant un mélange d'oxide et de charbon, je remarquai avec étonnement que l'on regardait comme une circonstance assez indifférente au succès de l'opération, l'intimité plus ou moins grande du mélange entre les deux réactifs. Des expériences décisives faites sous mes yeux dans ces usines, ne me permettant pas de douter de ce fait, je fus conduit à voir sous un jour tout nouveau la

théorie de la réduction de l'oxide de zinc. J'exposai ces nouvelles idées dans un mémoire présenté en février 1830, au conseil de l'Ecole des Mines : après y avoir indiqué que l'oxide de carbone passe à l'état d'acide carbonique par sa réaction en vase clos sur l'oxide de zinc, et que, d'un autre côté, l'oxide de carbone est constamment régénéré par le contact de l'acide carbonique et du charbon en excès, j'ajoutais :

Il résulte de cette manière de voir, que l'atmosphère d'oxide de carbone qui baigne toutes les substances contenues dans la cornue est le véhicule qui sert à porter sur le charbon l'oxigène de l'oxide du zinc. Si cette théorie est juste, il en résulterait que deux masses séparées de charbon et d'oxide de zinc, placées dans une enceinte fermée, mais pouvant donner issue aux gaz, réagiraient l'une sur l'autre, de telle manière que ces deux masses se volatiliseraient entièrement, si elles étaient l'équivalent l'une de l'autre, et si l'enceinte, primitivement remplie d'acide carbonique ou d'oxide de carbone, était exposée à la température à laquelle l'acide carbonique peut réagir sur le charbon.

Je profitai des momens de loisir que me laissaient les fonctions que je remplissais alors au laboratoire de l'École des Mines, pour vérifier par l'expérience cette théorie nouvelle. Je prévis déjà qu'on pourrait appliquer les mêmes principes à la réduction des oxides métalliques et à la théorie de la cémentation des oxides et des métaux en présence du charbon; mais les recherches que je commençai à ce sujet furent interrompues pendant dix-huit mois par les suites d'une grave blessure; plus tard, de nouveaux devoirs ne me permettant plus

d'expérimenter d'une manière suivie, je ne désespérai pas d'arriver à mon but en discutant, à l'aide des résultats que j'avais déjà obtenus, les expériences journalières de l'industrie métallurgique. Après plusieurs voyages consacrés spécialement à l'étude des usines à fer, j'arrivai enfin à constater :

Que dans tous les fourneaux à courant d'air forcé où l'on réduit les oxides de fer, de plomb, de cuivre et d'étain, il n'existe aucun contact appréciable entre les minerais et le charbon; que l'opération ne réussit pas quand le mélange est aussi complet que possible entre ces deux réactifs, et qu'au contraire la marche des fourneaux est d'autant plus parfaite que ce contact est plus insignifiant; que pendant la presque totalité de leur séjour dans les fourneaux, les minerais ne sont essentiellement en contact avec aucun principe actif autre que l'oxide de carbone, d'où je conclus que c'était encore ce gaz qui produisait dans ces fourneaux les phénomènes de réduction et de carburation jusque-là attribués au carbone.

Dès ce moment, tous les phénomènes observés jusque-là relativement à l'action du carbone dans les ateliers métallurgiques se présentèrent à moi comme des corollaires évidens de ce principe.

Je crois avoir démontré :

Que le traitement des oxides et des métaux, dans une enceinte fermée, soit par cémentation, soit par voie de mélange avec le charbon, n'est dans tous les cas qu'un moyen simple et économique de les soumettre à l'action de l'oxide de carbone;

Que le charbon agit plus rapidement par voie de mé-

lange que par cémentation, non parce qu'il est alors en contact plus intime avec l'oxide à réduire, mais bien, et cette distinction est capitale, avec l'acide carbonique produit par la réduction et qui dans ce cas repasse plus promptement à l'état d'oxide de carbone;

Que les fourneaux à courant d'air forcé sont fondés sur le même principe; qu'ils ne diffèrent des appareils clos de cémentation qu'en ce que la chaleur nécessaire à la réaction de l'oxide de carbone, au lieu d'être appliquée extérieurement, y est produite dans la même enceinte où se prépare et où réagit ce gaz;

Que, dans tous ces fourneaux sans exception, l'oxide de carbone est préparé par la réaction de l'air atmosphérique sur le charbon : dans les fourneaux à courant d'air, l'air est projeté sur le charbon et donne naissance à un courant d'oxide de carbone qui se renouvelle constamment; dans les appareils de cémentation, l'air est interposé mécaniquement entre les solides contenus, et les mêmes molécules d'oxide de carbone peuvent réagir pendant toute la durée d'une opération, quelque longue qu'elle soit.

Il y a entre la cémentation des oxides et celle des métaux cette différence essentielle que, dans le premier cas, même en négligeant l'action réciproque des solides, il suffit qu'il y ait dans la brasque une seule molécule d'oxigène interposé, pour que la réduction commence et développe une atmosphère sans cesse croissante d'oxide de carbone; dans le cas des métaux, au contraire, la puissance de l'atmosphère d'oxide de carbone reste toujours constante, et dépend uniquement de la quantité d'air atmosphérique interposée dans la brasque. Ce qui

fait comprendre pourquoi la cémentation du fer métallique ne peut avoir lieu dans des caisses dont la brasque est trop menue; fait dont la cause avait toujours semblé inexplicable. On pourrait citer ainsi vingt faits du même genre (1) empruntés à toutes les branches de la métallurgie, qui, d'incompréhensibles qu'ils étaient, deviennent maintenant nécessaires.

Les développemens qui précèdent indiquent, je pense, suffisamment combien le principe établi précédemment est fécond dans ses conséquences. On peut le formuler ainsi dans son acception la plus générale :

L'oxide de carbone réduit tous les composés et carbure tous les métaux qui peuvent être réduits et carburés par cémentation.

Les applications qu'on peut faire de cette théorie au perfectionnement des hauts-fourneaux résulteront sur-

---

(1) On peut comprendre maintenant, par exemple, pourquoi un haut-fourneau à fer ne peut fonctionner si l'on mélange le minerai et le combustible; et pourquoi, au contraire, ces deux substances doivent être chargées par couches horizontales épaisses et distinctes : c'est que, vu la direction verticale du mouvement de chaque molécule gazeuse, celle-ci peut, à chaque instant, produire le maximum d'effet utile, ce qui consiste pour elle à réagir sur le minerai quand elle est à l'état d'oxide de carbone, et sur le charbon quand elle est à l'état d'acide carbonique. Dans l'arrangement fortuit produit par un mélange, la même chose n'aurait plus lieu, et l'on conçoit à la rigueur telle disposition possible en vertu de laquelle deux molécules d'acide carbonique et d'oxide de carbone pourraient traverser le fourneau sans rencontrer autre chose, la première que le minerai, la seconde que le charbon, et par suite sans produire aucun effet.

La disposition différente, mais encore plus distincte, du minerai et du charbon dans les fourneaux où l'on traite les minerais de plomb, de cuivre et d'étain, s'explique d'une manière aussi rationnelle.

tout de cette considération, que ces appareils ne sont que de grandes machines propres à faire réagir sur le minerai de la chaleur et de l'oxide de carbone; que par conséquent ces machines seront d'autant plus parfaites, c'est-à-dire qu'on obtiendra un effet utile d'autant plus grand d'une dépense donnée en combustible ou en air atmosphérique, qu'elle transmettra plus complétement au minerai l'action de ces deux agens.

En revenant maintenant à la question de philosophie chimique qui a été le point de départ de ces recherches, je crois être arrivé à prouver que l'histoire chimique du carbone ne représente rien d'anormal. Si, malgré sa fixité, ce corps joue dans la nature organique, et surtout dans les phénomènes que nous venons de signaler, un rôle aussi important que des corps essentiellement gazeux, c'est qu'il jouit de la propriété de former avec l'élément le plus abondant de la nature (l'oxigène) deux composés volatils, l'oxide de carbone et l'acide carbonique, qui lui servent de véhicule dans la plupart des grands phénomènes de la nature et de l'art où il intervient.

Lorsque j'eus été conduit à l'ensemble de résultats que je viens de résumer, je dus concevoir le désir de vérifier par des expériences de laboratoire une foule de conséquences que j'avais déduites de preuves d'un autre ordre, bien que non moins décisives. Je m'adressai, à cet effet, à mon ancien camarade d'études, M. le professeur Laurent, qui mit aussitôt à ma disposition toutes les ressources de son laboratoire : il fit mieux encore, approuvant l'esprit dans lequel ces recherches étaient conçues, il voulut bien m'aider à

développer le plan des expériences et me prêter le secours de son habileté pour les mettre à exécution. Enfin M. Dumas, avec sa bienveillance ordinaire pour les nouveau-venus dans la science, nous ayant donné entrée à son laboratoire de l'École Polytechnique, il nous a été possible de faire, en novembre dernier, quelques expériences décisives que nous n'aurions pu exécuter ailleurs sur une échelle convenable. Ces recherches, qui ont été couronnées d'un plein succès et que nous continuons encore aujourd'hui, seront exposées dans un mémoire qui me sera commun avec M. Laurent.

Examen d'un Liquide employé en médecine vétérinaire contre le Piétin;

PAR J.-B. LASSAIGNE.

On désigne en médecine vétérinaire, sous le nom impropre de *piétin*, une affection particulière au pied du mouton, consistant dans une inflammation carcinomateuse du tissu réticulaire. Cette maladie, commune chez les bestiaux, et contre laquelle les vétérinaires mettent en usage, avec plus ou moins de succès, quelques caustiques minéraux, paraît céder promptement à l'application d'un médicament liquide qui nous a été adressé par M. Véret, médecin-vétérinaire à Doullens, avec prière de le soumettre à l'analyse.

1° Ce liquide est caractérisé par une belle couleur vert d'émeraude foncée et une odeur très prononcée d'acide acétique; il marque 21 degrés à l'aréomètre pour

les acides et les sels, rougit très fortement le papier de tournesol et produit une vive effervescence en se répandant sur un morceau de pierre calcaire. Les réactifs avec lesquels on l'a mis en contact ont rendu manifeste la présence d'un sel cuivreux, en assez forte proportion, et surtout celle de l'acide sulfurique; enfin, un papier humecté de ce liquide étant desséché et chauffé ensuite légèrement au dessus de charbons ardens, se charbonne bientôt.

2° Une portion de ce liquide a été soumise à la distillation dans une cornue de verre jusqu'à ce que les $\frac{4}{5}$ environ fussent évaporés; il est resté au fond de la cornue un liquide bleuâtre, qui a laissé déposer de petits cristaux *bleu-verdâtre* de deutosulfate de cuivre mêlé de traces de protosulfate de fer : le liquide surnageant, coloré en brun par une matière organique altérée, était formé d'*acide sulfurique concentré* et d'une petite quantité de ce sel. Quant au produit de la distillation, il avait l'odeur et l'acidité du vinaigre distillé; sa densité prise à + 12° centigr. était de 1017, c'est-à-dire qu'elle était, à peu de chose près, égale à celle de l'acide acétique faible.

Ces premiers essais nous ayant fait connaître que ce liquide était formé d'*acide acétique* et d'*acide sulfurique libres*, tenant en solution du *deutosulfate de cuivre* (vitriol bleu), nous avons cherché à en estimer les proportions pour le recomposer. A cet effet, nous avons précipité une quantité connue de ce liquide par une solution de chlorure de baryum, et le poids du sulfate de baryte nous a donné celui de l'acide sulfurique existant dans la liqueur, soit à l'état de liberté, soit à l'état de combinaison. Une deuxième portion de ce liquide, égale

à la première, a été évaporée à siccité dans une capsule de platine, et le résidu blanc-grisâtre redissous dans l'eau a été précipité de son côté par la solution de chlorure de baryum; ce précipité, recueilli sur un filtre, pesé, lavé et séché, a fait connaître le poids de l'acide sulfurique combiné au deutoxide de cuivre, et par suite celui du sulfate de cuivre cristallisé qu'il représentait.

Les résultats obtenus dans ces deux expériences ont été tels, que sur 10 grammes de ce liquide la quantité de *sulfate de baryte* sec obtenu dans la première expérience s'élevait à 3,790 grammes, et dans la deuxième à 0,950.

Quelle que soit la manière dont ce liquide ait été préparé, il est constant, par ce que nous avons rapporté ci-dessus, que c'est une solution mixte contenant de l'*acide acétique*, de l'*acide sulfurique* et du *deutosulfate de cuivre*; qu'il est possible, comme nous l'avons constaté, de l'imiter en s'étayant des données fournies par l'analyse, en dissolvant dans du vinaigre fort ordinaire du deutosulfate de cuivre et de l'acide sulfurique concentré.

Les proportions que nous avons pu déduire dans notre expérience analytique, et qui nous ont permis de recomposer un liquide identique par ses caractères physiques et chimiques avec celui que nous avons examiné, sont ainsi qu'il suit :

Vinaigre blanc ordinaire...	78
Deutosulfate de cuivre.....	10
Acide sulfurique à 66.....	12
	100

On pulvérise le deutosulfate de cuivre qu'on fait dissoudre dans le vinaigre, et on ajoute ensuite de l'acide sulfurique.

L'emploi de cette liqueur est facile, suivant M. Véret, vétérinaire à Doullens. La corne décollée du pied étant enlevée avec l'instrument chirurgical désigné sous le nom de feuille de sauge, ou, comme le pratiquent les bergers, avec un canif, on trempe par ses barbes une petite plume dans la liqueur, on la passe sans crainte, à plusieurs reprises, sur la partie malade, et sans autre précaution l'on met l'animal en liberté. Une seule application de ce médicament suffit presque toujours pour obtenir une cure radicale au bout de deux ou trois jours, même lorsque le sabot est à moitié décollé; une seconde application devient nécessaire seulement lorsque la plaie saigne ou que l'animal se blesse en marchant sur la paille.

Note sur un enduit propre à prévenir le développement des excroissances tuberculeuses dans les tuyaux de fonte qui conduisent l'eau ;

PAR M. VICAT,
Correspondant de l'Académie.

Un rapport imprimé à Grenoble, le 22 novembre 1833, par ordre du conseil municipal, a signalé à l'attention publique l'engorgement aussi rapide qu'imprévu

de la grande conduite en fonte du château d'eau de cette ville.

L'apparition de nombreux tubercules de fer hydroxidé sur la paroi intérieure des tuyaux, s'était manifestée quelque temps après l'arrivée des eaux, par une diminution sensible quoique faible encore dans leur volume. Mais bientôt le développement de ces excroissances, constaté par l'observation immédiate de quelques tuyaux et par des jaugeages multipliés, s'accrut à ce point que le produit du château d'eau réglé à 1,400 litres environ par minute en 1826, se trouva progressivement abaissé à 720 litres en 1833. La perte était donc de 680 litres par minute après sept ans.

Un tel événement devait porter l'effroi dans toutes les industries où la fonte joue, comme conduite des eaux, un rôle important. Aussi de célèbres chimistes s'efforcèrent-ils sur-le-champ de rechercher les causes du mal et de concilier avec la théorie la singularité des phénomènes observés. En même temps une commission composée d'ingénieurs et d'hommes spéciaux, discutait à Grenoble les moyens de détruire cette espèce de végétation ferrugineuse ou d'en arrêter le sprogrès. Et cependant de nouveaux jaugeages annonçaient une diminution de débit tellement progressive qu'on était conduit par l'analogie à cette désolante conclusion qu'avant cinq ans les fontaines pourraient cesser de couler.

Dans une situation qui paraissait aussi désespérée, deux membres de la commission, MM. Gueymard et Vicat, ingénieurs en chef, persuadés que les tubercules s'engendrent aux dépens de la fonte, s'appliquèrent en particulier à la recherche d'un enduit à la fois peu cou-

teux, indestructible et capable d'empêcher l'oxidation, unique cause du mal.

Une expérience de deux années leur a définitivement prouvé que le mortier hydraulique, gâché à consistance convenable, et plutôt gras que maigre, appliqué sur une épaisseur de 2 millim. et ½ au moins, est de toutes les compositions faciles et à vil prix, celle qui adhère le mieux à la fonte, qui se maintient le mieux et qui s'oppose le plus efficacement à toute oxidation et conséquemment à toute production de tubercules.

Les procès-verbaux dressés en 1835 et en 1836, donnent aux expériences toute l'authenticité désirable. Les détails en seront consignés dans les *Annales des Ponts-et-Chaussées* et dans le *Journal des Mines*.

Le moyen dont on s'est servi avec le plus de succès pour l'application de l'enduit dans les tuyaux longs, consiste dans l'emploi de l'écouvillon. Les dimensions de la brosse doivent être proportionnées au diamètre des tuyaux. Après avoir balayé la poussière et lavé ceux-ci à l'intérieur, on remplit un des bouts d'une quantité de mortier suffisante pour en fermer exactement l'entrée sur une étendue égale à une fois le diamètre à peu près; puis on passe à travers ce mortier le manche de l'écouvillon jusqu'à ce qu'il sorte par l'extrémité opposée du tuyau où on le saisit. On le tire alors lentement et la brosse ramène avec elle la masse de mortier dont une partie reste attachée aux parois de la fonte.

L'épaisseur de la couche dépend des diamètres relatifs du tuyau et de l'écouvillon, ainsi que de la flexibilité du poil. On recommence l'opération une seconde fois si l'on n'est pas satisfait de la première, et ainsi de suite. Dans

tous les cas, il convient de passer une seconde et dernière couche, au mortier plus gras, plus fin, plus liquide, pour remplir les interstices et couvrir les défauts des couches précédentes, s'il s'en trouve. Mais il faut attendre pour cela que ces couches aient pris de la consistance; c'est l'affaire de trois à quatre jours.

L'Académie apprendra peut-être avec quelque intérêt que, par une de ces causes qui échappent à toutes les prévisions, les excroissances tuberculeuses de la grande conduite des fontaines de Grenoble semblent avoir atteint la limite de leur développement; divers jaugeages très exacts et notamment celui de mai 1836, ne laissent aucun doute sur ce fait. Ainsi l'on peut affirmer qu'en ce moment les tubercules sont stationnaires; en sera-t-il toujours ainsi? L'avenir répondra à cette question, qui sera infailliblement résolue par la précision du mode de jaugeage adopté, précision qui descend jusqu'aux dix-millièmes.

Influence de la Pression Atmosphérique sur le Niveau de la Mer;

PAR M. DAUSSY.

Dans un premier mémoire sur les marées des côtes de France, lu à l'Académie en 1831, M. Daussy avait été conduit par la discussion des observations de Brest, à cette curieuse conséquence que la pesanteur de l'atmosphère influe d'une manière très sensible sur le niveau

moyen de la mer. Ce niveau s'obtient, comme l'on sait, en prenant le milieu entre la hauteur moyenne de deux pleines mers consécutives et la hauteur de la basse mer intermédiaire, ou réciproquement. Le niveau ainsi déterminé est regardé généralement comme constant. Quand on trouve des différences on les attribue à l'incertitude des observations et à l'influence du vent.

En comparant entre elles les observations de Brest, M. Daussy reconnut que les différences en question coïncidaient avec les mouvemens du mercure dans le baromètre. Ce résultat lui parut pouvoir être considéré comme général. M. Lubbock n'a pas été de cet avis. Dans un rapport présenté à l'Association Britannique, il annonça que les observations de marées de Londres n'accusent aucune influence barométrique. Il était donc important de chercher si sur d'autres points des côtes de France on retrouverait les mêmes influences qu'à Brest.

Les observations faites à Lorient par ordre du ministre de la marine, ont fourni à M. Daussy une nouvelle série de comparaisons. Cent cinquante déterminations du niveau moyen de la mer, rangées d'après la hauteur du baromètre observée chaque jour, et divisées en 5 groupes de 30, lui ont donné les résultats suivans :

Hauteur du baromètre.	Niveau moyen de la mer.		
0m7457	9p	0p5 ou	3m597
0,7529	9	0,1	2,926
0,7565	8	9,4	2,854
0,7605	8	7,3	2,796
0,7652	8	5,9	2,757

La marche est évidente ; on tire de là :

Niveau moyen = 8p. 8l,4 ou 2m,823 — 15,5 × (hauteur observée du baromètre — 0m,760).

Cette formule représente bien les moyennes des cinq groupes.

La nouvelle épreuve semblait donc justifier le fait avancé ; cependant comme l'influence des vents aurait pu se confondre avec l'effet de la pesanteur de l'air, M. Daussy a classé aussi toutes les observations du niveau de la mer selon les différentes directions et la force du vent. Le nombre des observations est devenu beaucoup moindre pour chaque série ; cependant, dans chacune d'elles, la même marche s'est encore montrée, c'est-à-dire que le vent restant constant en force et en direction, la hauteur du niveau moyen a varié en raison de la pesanteur atmosphérique.

En prenant seulement les vents faibles, comme ayant moins d'influence, M. Daussy trouve :

Niveau moyen = 8p. 8l,3 ou 2m,823 — 12,3 × (hauteur du baromètre — 0m,760).

Les marées de Brest avaient donné 14,7 pour le multiplicateur du mouvement du mercure ; la totalité des marées de Lorient donne 15,5. Il est évident que sur ce dernier point les observations ne sont pas encore assez nombreuses pour donner le chiffre avec précision. Il y a tout lieu de penser, dit M. Daussy, que le mouvement du niveau moyen de la mer est au mouvement du mercure dans le baromètre, comme la pesanteur du mercure est à celle de l'eau de mer, c'est-à-dire comme 13,3 est à 1. La mer serait donc un véritable baromètre qui, par

les mouvemens du niveau moyen, indiquerait les variations de la pesanteur atmosphérique.

Au reste l'influence dont il vient d'être question avait déjà été remarquée dans la Baltique par l'hydrographe suédois Schulten. Lui aussi avait attribué aux variations barométriques les changemens alternatifs que l'on observe dans le niveau de cette mer.

Après avoir trouvé le moyen de réduire le niveau observé à une pression constante, M. Daussy examine quel est, à Lorient, l'effet des vents sur ce même niveau. Voici ses résultats :

1° Les vents faibles ont très peu d'influence sur la hauteur du niveau moyen de la mer, quelles que soient leurs directions;

2° Par les vents frais cette influence est encore très faible.

3° Par les vents forts et violens de N. et de N. E., le niveau moyen est abaissé d'environ 3 pouces ou $0^m,08$; il est élevé de la même quantité par les vents de S. O., S. et S. E.

Ces conclusions, il faut le répéter, se rapportent seulement au port de Lorient. Le petit nombre d'observations discutées les rend d'ailleurs un peu incertaines.

M. Daussy a cherché si le niveau moyen, que l'on suppose constant pour toutes les marées, ne présenterait pas quelques variations suivant la grandeur de la marée. En rangeant toutes les valeurs obtenues pour ce niveau selon les diverses montées de l'eau, et les divisant en 15 groupes de 40, il a obtenu des moyennes dont les plus grandes différences ne s'élèvent pas à plus de $3^p,3$ ou $0^m,090$. Ces différences d'ailleurs ne laissent

apercevoir aucune marche régulière ; quoique la grandeur de la marée varie dans les divers groupes entre 5 et 15 pieds. La supposition de la constance du niveau moyen se trouve ainsi vérifiée expérimentalement.

Des Combinaisons de l'Ammoniaque avec les Sels anhydres ;

PAR HENRY ROSE.

L'ammoniaque sèche est absorbée par beaucoup de substances ; mais elle se comporte tout autrement dans les combinaisons qui en résultent que dans les sels hydratés qu'elle forme avec les oxacides. Elle se combine avec beaucoup de sels anhydres, avec des chlorures métalliques volatils, et avec les oxacides secs. Il ne sera traité dans ce mémoire que des combinaisons qu'elle forme avec les sels anhydres. J'en ai préparé et examiné un assez grand nombre pour me mettre à même de déterminer les lois d'après lesquelles l'ammoniaque s'unit à ces sels.

Le procédé pour préparer les combinaisons de l'ammoniaque avec les sels anhydres, est à la vérité fort simple, mais il exige beaucoup de temps. L'ammoniaque, avant de passer sur le sel anhydre pesé d'avance, devait d'abord traverser un vase contenant de la potasse ou de la chaux caustique, et ensuite un tube rempli de potasse caustique en gros morceaux. On la fit passer après cela sur le sel, jusqu'à ce que celui-ci, qu'on pesait de temps

en temps, n'éprouvât plus d'augmentation de poids. Le sel était placé dans une boule portant de chaque côté un tube long et étroit, et il était préservé du contact de l'air dans cet appareil. A chaque pesée, l'appareil fut soigneusement bouché. L'augmentation de poids a été en apparence plus petite qu'elle n'était réellement, parce que l'appareil était plein d'air atmosphérique avant l'expérience, et plein de gaz ammoniaque après l'expérience. Le traitement par l'ammoniaque se faisait ordinairement à froid, et quand la matière s'échauffait, on ralentissait le courant du gaz. Au commencement, les sels absorbaient très rapidement le gaz; ensuite, l'absorption se ralentissait, de sorte que, même pour les substances qui s'emparaient de l'ammoniaque avec le plus d'avidité, l'opération a dû souvent durer deux jours, avant que l'absorption cessât complétement.

Des combinaisons des sulfates avec l'ammoniaque.

Sulfate de manganèse et ammoniaque. — Le sulfate de manganèse anhydre absorbe très lentement l'ammoniaque, aussi la matière ne s'échauffe-t-elle pas. Le sel tombe en poudre blanche; cependant il devient brunâtre, quand on le conserve très long-temps dans un tube de verre fermé à la lampe. 0,751 grammes de sel absorbaient 0,328 grammes d'ammoniaque, ou 100 parties de sel absorbaient 43,68 parties d'ammoniaque. Si, d'après les données les plus récentes, on prend pour le poids de l'atome du manganèse 345,9 (Berzelius, *Jahresbericht* de 1828, page 126), il faut admettre qu'un atome de sulfate de manganèse absorbe

quatre atomes simples d'ammoniaque (NH^3) ou deux atomes doubles. (Un atome d'ammoniaque double $\overline{NH^3}$, répond à un atome de potasse.) D'après cela, 100 parties de ce sel absorberaient 45,30 parties d'ammoniaque. Cette combinaison perd l'ammoniaque au contact de l'air, comme presque toutes celles dont il sera parlé dans la suite. Si on la dissout dans l'eau, il se précipite du protoxide de manganèse, qui devient promptement brun. A la chaleur, la combinaison abandonne l'ammoniaque, et devient toute blanche; quand même elle aurait été brunâtre, et elle devient parfaitement soluble dans l'eau. Sous ce rapport, elle se comporte autrement que la plupart des combinaisons suivantes, qui sont en partie décomposées par la chaleur.

Sulfate de zinc et ammoniaque. — Le sulfate de zinc anhydre absorbe l'ammoniaque avec beaucoup d'avidité, en produisant une forte chaleur. La matière se gonfle et tombe en poudre blanche. 0,410 grammes de sel anhydre ont absorbé 0,210 grammes d'ammoniaque, ou 100 parties de sulfate ont pris 51,22 parties d'ammoniaque; il y a donc 5 atomes simples d'ammoniaque pour 1 atome de sulfate, de sorte que d'après le calcul, 100 parties de sulfate absorberaient 53,37 parties d'ammoniaque. Cette combinaison ne se dissout pas entièrement dans l'eau, il reste de l'oxide de zinc insoluble. Quand on la chauffe, elle entre en ébullition, il se dégage de l'ammoniaque, mais point de traces perceptibles d'eau, et il se sublime une petite quantité de sulfate d'ammoniaque. Le résidu n'est pas entièrement soluble dans l'eau.

Sulfate de cuivre et ammoniaque. — Le sulfate de cuivre anhydre absorbe l'ammoniaque avec impétuosité; sa couleur blanche change en peu de temps en cette couleur bleue qui est propre au sulfate de cuivre ammoniacal, préparé par la voie humide. La matière s'échauffe, et le volume du sulfate augmente extraordinairement. 0,541 grammes de sulfate ont absorbé 0,292 grammes d'ammoniaque, ou 100 parties de sel 53,97 parties d'ammoniaque. Dans une seconde expérience, 0,547 grammes de sel ont absorbé 0,291 grammes d'ammoniaque, ou 100 parties de sulfate pour 53,20 parties d'ammoniaque. Cela correspond à un atome de sulfate anhydre pour 5 atomes d'ammoniaque. D'après le calcul, 100 parties de sulfate absorberaient 53,77 parties d'ammoniaque. Le sulfate anhydre de cuivre, qui est blanc, prend par l'absorption de l'ammoniaque, une couleur bleue, comme par l'eau; mais les nuances sont différentes. D'autres composés, dont je parlerai plus bas, ne présentent point de phénomènes analogues. La combinaison se dissout entièrement dans l'eau, et la dissolution a la couleur bleue des dissolutions de cuivre saturées d'ammoniaque. Quand on chauffe modérément le composé, il se fond et dégage beaucoup d'ammoniaque; en même temps, il se produit un peu d'eau, et un sublimé de sulfite d'ammoniaque; il reste pour résidu du sulfite de cuivre non décomposé, mêlé de beaucoup de cuivre qui le colore en brun.

On sait qu'on obtient une combinaison analogue en cristaux, quand on traite le sulfate de cuivre par l'ammoniaque liquide. Elle contient néanmoins de l'eau, outre l'ammoniaque, et est formée, d'après l'analyse de

Berzelius, de 1 atome de sulfate de cuivre, 4 atomes d'ammoniaque, et 1 atome d'eau. Dans ce cas, le sulfate de cuivre s'est combiné à la fois avec l'ammoniaque et avec l'eau, et en comparant cette combinaison avec le sulfate ammoniacal anhydre, on voit que dans le premier, un atome d'eau remplace un atome simple d'ammoniaque.

Sulfate de nickel et ammoniaque. — Le sulfate de nickel anhydre absorbe l'ammoniaque avec une grande avidité. Il se produit beaucoup de chaleur; le sel se gonfle et se réduit en une poudre blanche avec une teinte violette, sans trace de vert ni de bleu. Le volume augmente beaucoup. Ayant fait passer un courant de gaz ammoniaque sur un sel qui n'était pas tout-à-fait anhydre, de l'eau s'en est dégagée. Je ne sais si c'était là l'effet de l'ammoniaque ou de la chaleur produite. 0,481 grammes de sulfate anhydre, acquéraient par l'ammoniaque une augmentation de poids de 0,317 grammes, ou 100 parties de sel se combinaient avec 65,91 parties d'ammoniaque; on aurait ainsi 6 atomes simples ou 3 atomes doubles d'ammoniaque, pour 1 atome de sulfate; et, d'après le calcul, 100 parties de sulfate pour 66,27 parties d'ammoniaque. La combinaison, en se dissolvant dans l'eau, prend une couleur bleue, et laisse un résidu vert d'hydrate d'oxide de nickel. Chauffée modérément, elle donne beaucoup d'ammoniaque; il se forme un peu de sulfate d'ammoniaque et de l'eau. Chauffée rapidement, elle noircit en quelques points, où le nickel est réduit; mais seulement lorsque toute l'ammoniaque n'est pas encore dégagée. Si toute l'ammoniaque était déjà dégagée, la matière resterait jaune. Quand on dissout le

résidu, il reste une petite quantité de nickel en poudre noire.

Sulfate de cobalt et ammoniaque. — Le sulfate de cobalt anhydre absorbe également l'ammoniaque en dégageant beaucoup de chaleur. Il augmente prodigieusement de volume, et se réduit en une poudre blanche, avec une très légère teinte rouge. 0,543 grammes de sel se sont combinés avec 0,361 grammes d'ammoniaque, ou 100 parties de sulfate avec 66,48 parties d'ammoniaque. Ceci correspond pareillement à une combinaison d'un atôme de sulfate avec 6 atomes simples ou 3 atomes doubles d'ammoniaque; et, d'après le calcul, 100 parties de sulfate doivent se combiner avec 66,33 parties d'ammoniaque. Le composé se dissout dans l'eau, la dissolution est rougeâtre, et il reste de l'hydrate vert d'oxide de cobalt, non dissous. Chauffé modérément, il se fond, devient bleu, et donne beaucoup d'ammoniaque, et un peu de sublimé de sulfite d'ammoniaque.

Sulfate de cadmium et ammoniaque. — Le sulfate de cadmium, également, absorbe l'ammoniaque, dégage beaucoup de chaleur, se gonfle, et se convertit en une poudre blanche. 0,723 grammes de ce sulfate ont absorbé 0,352 grammes d'ammoniaque, ou 100 parties du premier 48,69 d'ammoniaque. Cette combinaison consiste donc également en 1 atome de sulfate et 6 atomes simples d'ammoniaque, ou 3 atomes doubles; ce qui donne pour 100 parties de sulfate, 49,56 d'ammoniaque. La combinaison ne se dissout qu'en laissant un résidu d'oxide de cadmium. Chauffée modérément, elle donne

beaucoup d'ammoniaque et très peu de sublimé de sulfite d'ammoniaque.

Sulfate d'argent et ammoniaque. — Le sulfate d'argent n'absorbe que très lentement l'ammoniaque; la chaleur qui se dégage est à peine perceptible. Le composé est en poudre blanche. 0,770 grammes de sel n'ont absorbé que 0,091 grammes d'ammoniaque, ou 100 parties de sel 11,82. Dans une combinaison de 1 atome de sulfate avec 2 atomes simples ou 1 atome double d'ammoniaque, 100 parties de sulfate répondraient à 10,99 parties d'ammoniaque. La combinaison se dissout complétement dans l'eau. Quand on la chauffe modérément, l'ammoniaque se dégage, et en même temps il se sublime un peu de sulfite d'ammoniaque. C. G. Mitscherlich a préparé par la voie humide une combinaison de sulfate d'argent avec deux fois autant d'ammoniaque. (*Poggendorff's Annalen*, IX, 413.)

Combinaisons des nitrates avec l'ammoniaque.

Nitrate d'argent et ammoniaque. — Quand on fait passer du gaz ammoniaque sur du nitrate d'argent, l'absorption se fait avec violence, et tout d'abord la matière s'échauffe à un tel point que le nitrate fond. Après, la matière se prend en une masse blanche, cohérente, et ne tombe pas en poudre comme les autres combinaisons que nous venons de décrire. 1,012 gr. de nitrate ont absorbé 0,298 gr. d'ammoniaque, ou 100 parties de nitrate, 29,55 d'ammoniaque. La combinaison consiste en 1 atome de nitrate et 6 atomes simples ou 3 atomes

doubles d'ammoniaque. Le calcul donne 100 parties de nitrate pour 30,21 d'ammoniaque. Le composé se dissout complétement dans l'eau. Quand on le chauffe, l'ammoniaque se volatilise d'abord, et ensuite le sel se décompose. Mitscherlich a préparé par la voie humide une combinaison analogue, mais elle contenait moins d'ammoniaque. (*Poggendorff's Annalen*, vol. IX, p. 413.)

Parmi les sels [illegible] j'ai essayé de combiner à l'état anhydre avec l'ammoniaque, les suivans ne s'unissaient pas avec elle : sulfate de magnésie, nitrate de soude, nitrate de baryte ; phosphate de cuivre, bichrômate de [illegible]tasse. J'ai employé ce dernier de préférence, à cause [illegible] l'excès d'acide.

Combinaisons des chlorures métalliques avec l'ammoniaque.

Parmi les combinaisons du chlore avec les métaux dont les oxides font fonction de base, il y en a beaucoup qui se comportent, par rapport à l'ammoniaque, exactement comme les sels des oxacides, et par cette raison, il sera convenable d'en parler ici.

Chlorure de calcium et ammoniaque. — On savait depuis long-temps que le chlorure de calcium absorbait avidement l'ammoniaque. Le chlorure fondu l'absorbe promptement; cependant, il se passe beaucoup de temps avant que l'absorption soit terminée. Les morceaux de sel tombent en poussière blanche dont le volume est bien vingt fois plus considérable que celui du chlorure.

Pour saturer complétement 0,997 grammes de sel, il a fallu faire passer le gaz ammoniaque dessus pendant deux jours entiers; 1,186 grammes d'ammoniaque furent absorbés, ou, pour 100 parties de sel, il fallut 118,96 parties d'ammoniaque. Ceci répond à une combinaison de 1 atome de sel avec 8 atomes simples ou 4 atomes doubles d'ammoniaque, dont le calcul donne 100 parties de chlorure de calcium, et 122,80 parties d'ammoniaque. Le composé se dissout tout entier dans l'eau. Chauffé modérément, il abandonne complétement l'ammoniaque.

Chlorure de strontium et ammoniaque. — Le chlorure de strontium anhydre absorbe l'ammoniaque avec tout autant d'avidité que le chlorure de calcium. Il se réduit en une poudre légère, d'un très grand volume. 0,783 grammes de ce sel se sont combinés avec 0,662 grammes d'ammoniaque, ou 100 parties du premier à 84,52 de l'autre; ce qui répond également à 1 atome de sel pour 8 atomes simples ou 4 atomes doubles d'ammoniaque; et le calcul donne 100 parties de chlorure de strontium pour 86,68 parties d'ammoniaque. Quand on chauffe la combinaison, l'ammoniaque se dégage.

Chlorure de cuivre et ammoniaque. — Le chlorure de cuivre absorbe fort avidement l'ammoniaque; mais, de même que pour le chlorure de calcium, l'absorption dure long-temps. Le chlorure, d'abord brun, devient bientôt d'un beau bleu, de la même nuance que le sulfate de cuivre et d'ammoniaque; et le volume augmente extrêmement. 2,357 grammes de ce sel ont absorbé 1,737

grammes d'ammoniaque, ou 100 parties du premier, 73,70 parties du second. Dans une combinaison de 1 atome de chlorure de cuivre, avec 6 atomes ou 3 atomes doubles d'ammoniaque, 100 parties de sel répondent à 76,74 parties d'ammoniaque. La combinaison, dissoute dans l'eau, a donné une dissolution parfaitement claire, et de couleur bleue. Exposée au contact de l'air, elle est devenue verte en perdant l'ammoniaque. Chauffée, elle devient verte, et abandonne de l'ammoniaque; ensuite, elle se fond et devient brune : il se sublime de l'hydrochlorate d'ammoniaque. Quand le dégagement d'ammoniaque cesse, le résidu consiste en protochlorure de cuivre fondu.

Chlorure de nickel et ammoniaque. — Le chlorure de nickel se gonfle beaucoup en absorbant le gaz ammoniaque. Il s'échauffe, et se change en une poudre très volumineuse, et d'un blanc presque pur, où l'on peut à peine remarquer une faible trace de violet. 0,306 grammes de ce sel ont pris 0,229 grammes d'ammoniaque, ou 100 parties du premier, 74,84 parties de gaz. Cette combinaison répond, comme la précédente, à un composé d'un atome de chlorure métallique, et de 6 atomes ou 3 atomes doubles d'ammoniaque; dans celle-ci, 100 parties de chlorure sont combinées avec 79,20 parties d'ammoniaque. La combinaison ne se dissolvait pas entièrement dans l'eau; elle donnait une dissolution bleue, et laissait un résidu vert d'oxide de nickel hydraté. Chauffée, elle abandonnait l'ammoniaque. A la fin, il se formait un peu d'hydrochlorate d'ammoniaque, et par cela même, il se réduisait un peu de nickel.

Le chlorure de nickel, employé pour cette expérience, a été préparé en faisant passer du chlore sec sur du nickel métallique très divisé ; il se produisait une lumière très vive, lors de la combinaison. Le chlorure de nickel formé était en écailles jaunes, cristallines, comme l'or mussif ; frotté entre les doigts, il paraissait mou et gras comme ce dernier. Il parut d'abord tout-à-fait insoluble dans l'eau, mais après avoir été long-temps exposé à l'air, il devint vert ; et alors il était soluble dans l'eau.

Chlorure de cobalt et ammoniaque. — Le chlorure de cobalt sec absorbe aussi très avidement l'ammoniaque, en dégageant de la chaleur. La couleur bleue du chlorure disparaît, et il se forme une masse de poudre blanche, avec une légère nuance rougeâtre. 0,473 grammes de ce chlorure de cobalt ont absorbé 0,248 grammes d'ammoniaque, ou 100 parties de chlorure 52,43 parties de gaz. Ce qui répond à une combinaison de 1 atome de sel avec 4 atomes, ou 2 atomes doubles d'ammoniaque, dans laquelle 100 parties de chlorure de cobalt seraient combinées avec 52,84. Arrosée d'un peu d'eau, la combinaison devient à l'instant verte : avec plus d'eau, la liqueur devient d'un brun rouge, et il reste de l'oxide vert de cobalt, non dissous. Chauffée, il se dégage beaucoup d'ammoniaque, et il se produit alors un peu d'hydrochlorate d'ammoniaque hydraté, et d'eau : la matière devient bleue et n'est plus entièrement soluble dans l'eau.

Le chlorure de cobalt employé pour cette expérience avait été préparé en faisant passer du chlore gazeux sur du cobalt métallique très divisé ; la combinaison s'opère

avec dégagement de lumière, et le produit est en écailles cristallines bleues.

Chlorure de plomb et ammoniaque. — Le chlorure de plomb absorbe très lentement une petite quantité d'ammoniaque, et augmente un peu de volume, sans perdre sa couleur blanche. Après que j'eus fait passer pendant très long-temps le gaz sur le chlorure, 1,515 grammes de chlorure de plomb n'avaient absorbé que 0,141 grammes d'ammoniaque : d'où 100 parties de chlorure de plomb prennent 9,31 parties de gaz. Il l'abandonne facilement quand on le chauffe. Ces nombres répondent à une combinaison de 1 atome de chlorure métallique avec 1 $\frac{1}{2}$ atome, ou $\frac{3}{4}$ d'atome double d'ammoniaque, dans laquelle 100 parties de sel seraient combinées avec 9,27 parties d'ammoniaque.

Chlorure d'argent et ammoniaque. — Le chlorure d'argent fondu paraît n'absorber qu'une très petite quantité d'ammoniaque. En poudre sèche, il l'absorbe aussi très lentement et sans produire une chaleur remarquable. Il augmente peu en volume, et n'offre d'ailleurs aucun changement prononcé. Dans une expérience, 1,2275 grammes ont absorbé 0,2125 grammes d'ammoniaque; dans une autre, 0,642 grammes de chlorure d'argent ont pris 0,115 grammes d'ammoniaque; ou 100 parties de chlorure absorberaient, d'après la première expérience, 17,31 parties, et d'après la seconde, 17,91 parties d'ammoniaque; ce qui répond à une combinaison de 1 atome de chlorure avec 3 atomes, ou 1 $\frac{1}{2}$ atome double d'ammoniaque : d'où, 100 parties de chlorure métallique

seraient combinées avec 17,91 parties d'ammoniaque. Quand on fond la combinaison, toute l'ammoniaque se dégage.

Protochlorure de mercure et ammoniaque. — Le protochlorure de mercure devient noir par l'action du gaz ammoniaque; quand on chauffe un peu le composé, l'ammoniaque se dégage, et la couleur noire disparaît; il reste du chlorure de mercure pur, qui n'a subi aucune altération. Quand la combinaison reste long-temps exposée à l'air, elle perd totalement l'ammoniaque, et devient blanche; mais elle reste d'abord long-temps d'un gris clair; et s'il y en a une grande quantité, il se passe quelques jours avant que toute l'ammoniaque soit dégagée. Quand on sublime la combinaison noire dans une atmosphère de gaz ammoniaque, elle perd totalement l'ammoniaque, et il se sublime du chlorure de mercure pur. Celui-ci ne redevient noir que lorsque, après l'avoir laissé refroidir complétement, on fait passer dessus une assez grande quantité de gaz ammoniaque. Le composé mis en contact avec les acides, et surtout avec l'acide hydrochlorique, est redevenu blanc, en abandonnant l'ammoniaque, et s'est converti en chlorure de mercure pur. Le chlorure de mercure sublimé n'absorbait que très peu d'ammoniaque, quoiqu'il en devînt tout noir. Pour obtenir une combinaison parfaite, il fallut employer le chlorure préparé par la voie humide. 1,382 grammes de celui-ci ont absorbé 0,102 grammes d'ammoniaque, ou 100 parties de chlorure 7,38 parties d'ammoniaque, ce qui répond à une combinaison de 1 atome de chlorure avec 1 atome simple ou $\frac{1}{2}$ atome double, dans laquelle 100

parties de chlorure de mercure sont combinées avec 7,21 parties d'ammoniaque.

Perchlorure de mercure et ammoniaque. — Le perchlorure de mercure, à froid, absorbe l'ammoniaque avec une extrême lenteur. 0,865 grammes de ce chlorure de mercure en poudre sur lesquels on a fait passer pendant deux jours un courant continu de gaz ammoniaque, en ont absorbé 0,050 grammes. 100 parties de chlorure s'étaient ainsi combinées avec 5,78 parties d'ammoniaque. Cette combinaison se forme cependant très vite, lorsqu'on fond le chlorure à une faible chaleur, dans une atmosphère de gaz ammoniaque, et qu'on l'y laisse refroidir. Le composé ne diffère pas beaucoup, en apparence, du perchlorure de mercure ; mais il ne se dissout pas dans l'eau. Quand on le fait bouillir long-temps avec beaucoup d'eau, la matière non dissoute devient jaunâtre, comme cela arrive pour le perchlorure ammoniacal basique de mercure, connu en pharmacie sous le nom de *précipité blanc* ; celui-ci a une composition analogue ; mais celui dont nous traitons est anhydre, et ne contient que moitié autant d'ammoniaque. Une solution de potasse ne rougit pas le composé ; elle le colore en jaune pâle, comme le précipité blanc. Exposée à l'action de la chaleur, la combinaison se volatilisait et se formait en gouttes, comme le perchlorure de mercure même ; elle ne perdait que très peu ou point d'ammoniaque : après la fusion, elle se comportait avec l'eau comme avant. Traitée par une solution de potasse pure, elle devint d'abord un peu noirâtre, parce qu'il se formait une toute petite quantité de protochlorure de mer-

cure; mais bientôt après elle devint jaunâtre. 2,408 grammes furent traités à froid par de l'acide nitrique étendu; cependant, comme on n'obtenait pas de solution claire, on précipita le mercure par le gaz hydrogène sulfuré. Pour enlever l'hydrogène sulfuré libre de la liqueur, déjà séparée du sulfure de mercure par la filtration, on ajouta du sulfate de cuivre, et après cela le nitrate d'argent donna 2,368 grammes de chlorure d'argent. La combinaison contenait donc 100 parties de chlorure de mercure, et 6,80 parties d'ammoniaque, ou 1 atome chlorure de mercure pour 1 atome simple, ou ½ atome double d'ammoniaque; d'après le calcul, elle contiendrait 100 parties de chlorure de mercure, et 6,27 parties d'ammoniaque.

Protochlorure d'antimoine et d'ammoniaque. — Le chlorure d'antimoine, à l'état solide, absorbe difficilement le gaz ammoniaque. Cependant, quand on le fond dans une atmosphère de ce gaz, et qu'on l'y laisse refroidir, on obtient facilement une combinaison de chlorure d'antimoine et d'ammoniaque. Celle-ci forme un corps solide et cassant, qui ne se liquéfie guère à l'air, comme le chlorure d'antimoine, même quand on l'y expose pendant très long-temps; il abandonne complétement l'ammoniaque à une douce chaleur, se fond, et se convertit en chlorure d'antimoine pur. 1,675 grammes de cette combinaison furent dissous dans l'acide tartrique. L'antimoine fut précipité de la solution étendue d'eau par l'acide hydrosulfurique. A la liqueur, séparée du sulfure d'antimoine par la filtration, on ajouta d'abord une solution de sulfate de cuivre, et ensuite une dis-

solution de nitrate d'argent ; on obtint 2,833 grammes de chlorure d'argent; 100 parties de chlorure d'antimoine se trouvaient donc combinées avec 8,19 parties d'ammoniaque, ou 1 atome de chlorure avec 2 atomes simples ou 1 atome double d'ammoniaque. D'après le calcul, il y aurait pour 100 parties de chlorure, 7,29 parties d'ammoniaque.

Parmi les chlorures métalliques que j'ai voulu combiner avec l'ammoniaque, le chlorure de sodium et celui de baryum n'ont rien absorbé. Je n'ai examiné l'action de l'ammoniaque que sur un petit nombre de brômures, d'iodures et de cyanures métalliques ; ils se comportaient comme les chlorures.

Perbrômure de mercure et ammoniaque. — Le brômure de mercure traité à froid par l'ammoniaque n'éprouve pas de changement sensible ; cependant, quand on le fond à une douce chaleur, dans une atmosphère de gaz ammoniaque, et qu'on l'y laisse refroidir, il absorbe l'ammoniaque, comme le perchlorure de mercure. On n'a pas examiné quelle était la quantité d'ammoniaque absorbée. 0,879 grammes de perbrômure augmentèrent de 0,030 grammes; mais le résultat de l'expérience ne peut pas être bien exact, parce qu'en fondant, un peu de perbrômure peut être volatilisé. On peut supposer que la combinaison a la même composition que celle du perchlorure de mercure avec l'ammoniaque, à laquelle elle ressemble, quant aux propriétés. Si elle contenait pour 1 atome de perbrômure, 1 atome simple ou ½ atome double d'ammoniaque, 100 parties de perbrômure seraient combinées avec 4,78 parties

d'ammoniaque ; l'expérience n'a donné que 3,41 parties.

Periodure de mercure et ammoniaque. — La couleur rouge du periodure de mercure se changea en peu de temps, par l'ammoniaque, en une teinte blanche sale, et dès que l'on ne put plus découvrir de points rouges dans le periodurc, l'augmentation dans le poids cessa. 0,784 grammes de periodure ont absorbé 0,055 grammes d'ammoniaque, ou 100 parties, 7,01 parties d'ammoniaque ; ce qui répond à une combinaison de 1 atome de periodure avec 2 atomes simples, ou 1 atome double d'ammoniaque, dans laquelle 100 parties de periodure sont combinées avec 7,54 parties d'ammoniaque. Cette combinaison diffère beaucoup de celle du perchlorure de mercure avec l'ammoniaque, dans laquelle l'ammoniaque est fixée plus fortement, et de laquelle elle ne peut pas être chassée par la chaleur. Dans la combinaison du periodure de mercure avec l'ammoniaque, celle-ci est retenue plus faiblement même que dans la combinaison du protochlorure de mercure avec l'ammoniaque ; car en exposant la première à l'air, la poudre blanche prend après quelques instans, en différens points, une couleur rouge, et au bout de quelques heures, elle est parfaitement rouge, et a perdu toute son ammoniaque.

Cyanide de mercure et ammoniaque. — Le cyanide de mercure absorbe l'ammoniaque extrêmement lentement. 0,760 grammes de cyanide n'avaient absorbé, après beaucoup de temps, que 0,060 grammes d'ammoniaque ; l'expérience ne fut pas continuée plus long-temps, parce

que, après chaque nouvelle pesée, l'augmentation en poids n'était que de quelques milligrammes. La combinaison était parfaitement soluble dans l'eau; chauffée, elle perdait l'ammoniaque, et alors le cyanide se décomposait de la manière connue.

Le cyanure de fer et de potassium n'absorbe pas l'ammoniaque, et n'est pas altéré à froid par elle.

Il résulte des faits mentionnés dans ce mémoire, que plusieurs oxisels, ainsi que plusieurs chlorures dont les oxides forment des bases, peuvent se combiner avec l'ammoniaque, tandis que d'autres oxisels et chlorures, qui leur ressemblent beaucoup, ne possèdent pas cette propriété. C'est ainsi que le sulfate de manganèse se combine avec l'ammoniaque, tandis que le sulfate de magnésie n'absorbe point d'ammoniaque; de même les chlorures de calcium et de strontium se combinent avec une très grande quantité d'ammoniaque, et le chlorure de baryum n'en absorbe pas la moindre trace.

Il résulte encore des expériences ci-dessus que quand un sel anhydre se combine avec l'ammoniaque, il se forme toujours une combinaison déterminée; que les sels qui se ressemblent beaucoup par leurs propriétés absorbent souvent l'ammoniaque dans la même proportion, mais aussi, qu'ils l'absorbent très souvent dans des proportions différentes, de sorte que l'ammoniaque ne se combine pas avec les sels anhydres, d'après une loi constante qui permettrait de calculer *à priori* les proportions dans un composé. L'ammoniaque se comporte avec les sels anhydres et les chlorures métalliques analogues à ces sels, comme une base excessivement faible, elle les abandonne presque tous, pour la plus grande

partie ou en totalité, quand on les expose à l'air, ou qu'on les chauffe très modérément. Il n'y a d'exception que pour les combinaisons de perchlorure et de perbrômure de mercure, qui n'abandonnent pas l'ammoniaque à chaud, et par ces motifs, ces derniers doivent être rangés dans une autre classe de composés ammoniacaux.

Les combinaisons de l'ammoniaque avec les sels anhydres des oxacides, et les chlorures métalliques analogues, ont une ressemblance frappante avec les combinaisons que ces sels forment avec l'eau. L'eau ne se combine pas non plus avec tous les sels, car parmi ceux qui ont entre eux la plus grande analogie, quant à leurs propriétés, les uns contiennent de l'eau, les autres n'en contiennent pas. Ainsi, le chlorure de calcium absorbe beaucoup d'ammoniaque, tandis que le chlorure de baryum n'en prend pas de traces; de même, le sulfate de chaux peut prendre de l'eau de cristallisation, tandis que le sulfate de baryte ne se combine pas avec elle. D'ailleurs, l'eau de cristallisation existe en proportion déterminée dans toutes ses combinaisons avec les sels; mais bien souvent des sels fort analogues entre eux, quant à leurs propriétés, en prennent des proportions fort différentes. Enfin l'eau, dans ses combinaisons avec les sels, peut être considérée comme une base, mais comme une base très faible, qu'une chaleur très modérée peut en général dégager de ses combinaisons.

Annales de Poggendorf.

Phénomènes que présente l'Eau versée sur des Corps chauffés au rouge, et sur quelques Illusions d'Optique;

PAR M. AUGUSTE LAURENT.

J'étais occupé de recherches sur l'action que l'eau exerce à une haute température sur les silicates, et j'avais été conduit à examiner le singulier phénomène que présente l'eau versée sur des corps chauffés jusqu'au rouge, lorsque M. Baudrimont a publié un mémoire sur ce sujet dans ces Annales. Comme l'explication qu'il en donne est contraire aux expériences que j'ai faites, je crois devoir extraire de mes recherches ce qui a rapport à ce phénomène.

M. Baudrimont a déterminé la température de l'eau placée dans un creuset rouge par la méthode des mélanges, et il a trouvé dans trois expériences, qu'elle était de 36, 49 et 50°. Par la même méthode, j'avais trouvé qu'elle n'était pas au dessous de 95°. Les résultats de M. Baudrimont ayant jeté quelque doute dans mon esprit sur l'exactitude de ceux que j'avais obtenus, je me suis empressé de refaire mes expériences d'une autre manière. J'ai pris la température de l'eau directement en y plongeant un thermomètre, mais en prenant la précaution suivante, sans laquelle sa tige se brise toujours.

J'ai fait un thermomètre dont la boule était assez petite pour être recouverte par les 2 ou 3 grammes d'eau que j'introduisais dans le creuset. J'ai enveloppé sa tige

d'un manchon ou tube en verre que j'ai assujéti par sa partie inférieure à l'aide d'un bouchon; entre la tige et le manchon j'ai versé de l'eau froide, puis j'ai plongé la boule du thermomètre dans le creuset rouge; le mercure s'est rapidement élevé jusqu'à 99°, où il est resté stationnaire. N'ayant pas tenu compte de la pression de l'air, je suppose que l'eau était à son point d'ébullition.

En admettant que l'eau soit à 36 ou 50°, on concevrait très bien pourquoi l'eau s'évapore lentement; mais alors il se présenterait un autre phénomène bien plus inexplicable, c'est que de l'eau pût rester sur un corps rouge sans acquérir une température supérieure à 50°. Or, puisque d'après mes expériences elle est de 99 à 100°, il faut chercher une autre explication, et celle-ci devient très simple d'après les considérations et les expériences suivantes.

Un volume d'eau, jeté peu à peu dans un creuset rouge entouré de charbons ardens, *n'a pas mouillé* le creuset et a employé deux minutes et demie pour se volatiliser.

Un second volume d'eau, jeté d'un seul coup dans le même creuset, l'a refroidi subitement *en le mouillant* et n'a employé qu'une demi-minute pour se volatiliser.

Ainsi le même volume d'eau s'est volatilisé cinq fois plus vite dans le creuset mouillé et refroidi, que dans le creuset rouge; toute la difficulté consiste donc à expliquer cette différence de temps.

1° Il est évident que deux creusets égaux étant placés dans le même foyer, si on enlève intérieurement et continuellement à l'un des deux le calorique qu'il reçoit

de l'extérieur, il en absorbera une plus grande quantité que celui qui restera rouge. Donc le creuset mouillé et refroidi par l'eau jetée brusquement a dû fournir plus de calorique que celui resté rouge, et il a dû produire une évaporation plus rapide.

2° Dans le creuset rouge, l'eau ne touche les parois que par une petite surface, et même ne les touche pas continuellement, comme on le verra plus loin; tandis que dans le creuset froid l'eau est en contact par une grande surface : donc le creuset mouillé perdra par contact le calorique qu'il reçoit, plus rapidement que le creuset rouge ne perdra le sien par rayonnement ou par un faible contact; en conséquence l'eau devra se volatiliser plus rapidement dans le premier cas que dans le second.

3° Une partie de la chaleur rouge rayonnante traverse l'eau sans être absorbée. Je m'en suis assuré en jetant dans le creuset rouge un volume d'eau légèrement noircie avec un peu d'encre de Chine; elle s'est volatilisée un peu plus vite que l'eau pure.

4° Dans l'explication ordinaire de ce phénomène, on suppose que l'eau ne touche pas les parois du creuset rouge, et qu'elle est supportée par une couche de vapeur, d'où l'on conclut que son ébullition est impossible. M. Baudrimont arrive, d'après ses expériences, à la même conclusion. Mais je me suis assuré que cela n'était pas, et voici comment. J'ai rendu le fond du creuset un peu convexe en dedans, et après l'avoir fait rougir, j'y ai versé peu à peu un volume d'eau; celle-ci est entrée en ébullition, les bulles partaient principalement du centre, cependant elle a encore employé deux minutes et demie pour se volatiliser.

J'ai fait une autre expérience en plaçant dans le creuset de platine rouge une feuille très mince du même métal ayant la forme d'un verre de montre ; sur celle-ci, j'ai versé un volume d'eau ; la feuille a été mouillée, l'eau est entrée en ébullition, et malgré cela elle a mis deux minutes et demie environ pour s'évaporer.

Dans les expériences suivantes je veux démontrer que l'eau ne touche pas continuellement le creuset, mais qu'elle danse comme une bille qu'on laisse tomber sur un plan horizontal ; je veux prouver en même temps que si l'eau ne mouille pas le creuset rouge, ce n'est pas, comme on l'a supposé, parce qu'elle est soulevée par un courant de vapeurs, car, si cela était, l'eau serait violemment et irrégulièrement agitée, et c'est précisément le contraire qui arrive ; et d'ailleurs lorsque l'évaporation est lente, l'eau ne mouille pas le creuset, tandis que quand lorsque l'évaporation est rapide, il est mouillé.

En examinant avec attention l'eau qu'on vient de jeter dans un creuset rouge placé bien verticalement dans le fourneau, on lui voit prendre alternativement plusieurs figures de la plus grande régularité.

Tantôt elle se présente sous la forme d'une roue à 4 dents, tantôt sous celle d'une roue à 6 dents, ou à 8, 10, 12, etc., toujours en nombre pair.

Ces singulières figures s'expliquent très bien en admettant :

1° Que l'eau ne mouille pas le creuset par la même raison que le mercure ne mouille pas le verre ;

2° Que la goutte d'eau est soumise à un mouvement vibratoire qui varie à chaque instant, et que ce mouve-

ment est produit par la vapeur qui se forme inférieurement toutes les fois que la goutte d'eau touche le creuset; la goutte soulevée par la vapeur retombe pour être soulevée de nouveau, et ainsi de suite.

Supposons maintenant qu'un cercle élastique soit comprimé en deux points diamétralement opposés, il prendra la figure d'une ellipse ; mais si la cause comprimante vient à cesser subitement, l'ellipse, par son élasticité, deviendra d'abord circulaire, puis la partie aplatie dépassera le cercle en vertu de sa vitesse acquise, et donnera une nouvelle ellipse dont le grand axe sera perpendiculaire à celui de la première. Le cercle, avant de revenir à son premier état de repos, donnera une série d'ellipses alternativement perpendiculaires, et si ces mouvemens sont assez rapides, les deux ellipses consécutives paraîtront exister simultanément, et on verra une roue à 4 dents, fig. 1.

Supposons le cercle comprimé en 3 points également distans, il prendra la figure 2. Par son élasticité, il reviendra à son premier état circulaire, puis il le dépassera en prenant une figure inverse de la précédente, fig. 3, et ainsi de suite; ces mouvemens devenant très rapides, on verra une figure à 6 dents, fig. 4; il en sera de même pour la figure à 8, 10, 12 dents, fig. 5.

Il s'ensuit que les figures à dents impaires sont impossibles : c'est exactement ce qui a lieu avec l'eau. Je n'ai pu compter les dents au delà de 10, et encore faut-il pour cela de l'habitude : la meilleure manière d'y parvenir est de décomposer la figure en deux, c'est-à-dire de se représenter la figure à 6 dents comme formée par deux triangles, celle à 8 dents par deux carrés.

Ces figures se voient mieux avec l'eau légèrement noircie par l'encre de Chine.

Pour prouver que ces figures sont dues à la chute répétée de l'eau sur le fond du creuset, je les ai imitées avec le mercure de la manière suivante.

Dans une petite capsule hémisphérique en porcelaine, j'ai versé 20 à 100 grammes de mercure, j'ai placé la capsule sur une lame élastique, et j'ai fait fortement vibrer celle-ci à l'aide d'un archet : le mercure a immédiatement pris les mêmes figures que l'eau dans le creuset rouge ; mais avec le mercure, les différentes figures se succèdent très rapidement.

En employant 5 à 10 livres de mercure, et les faisant vibrer de même, la surface se recouvre d'ondulations qui ne sont pas circulaires. Le contour d'une de ces ondulations est semblable aux figures que l'on observe dans le creuset rouge; seulement ce contour est beaucoup plus sinueux et renferme jusqu'à 60 à 80 dents.

En regardant avec une attention soutenue et dans certaines positions la surface du mercure lorsqu'elle vibre, on voit que chaque ondulation principale est sillonnée par d'autres ondulations concentriques et très petites, et il paraît même que les petites à leur tour sont sillonnées par d'autres ondulations tellement petites qu'elles sont tout-à-fait invisibles ; voici ce qui me le fait penser. On sait que si sur un plan d'acier on trace une multitude de raies excessivement fines à l'aide d'un diamant, la surface de l'acier réfléchit les couleurs de l'arc-en-ciel. Or, en regardant les ondulations de la deuxième grandeur, il m'a semblé y voir des anneaux colorés parallèles aux ondulations, d'où j'ai conclu que

es oscillations de deuxième grandeur renfermaient d'autres ondulations imperceptibles.

Les ondulations produites à la surface du mercure donnent un moyen très simple de vérifier la constitution des veines liquides, telle que l'a indiqué M. Savart. Si dans un tube de verre de 1 à 2 pieds de long sur un demi-pouce de diamètre et terminé par un orifice très étroit, on verse du mercure, celui-ci en s'échappant et en tombant sur du mercure placé dans un vase circulaire, donnera des ondulations qui, par rapport au jet de mercure, produiront le même effet que le tableau mouvant et rayé dont M. Savart s'est servi dans ses expériences; alors le jet de mercure paraîtra, si on se place convenablement, semblable à un chapelet formé de grains alternativement aplatis et alongés.

Lorsque l'eau versée dans le creuset rouge prend la forme d'un ellipsoïde ou de deux ellipsoïdes croisés, il se produit quelquefois une singulière illusion : la goutte d'eau tourne dans un sens, tandis qu'on la voit tourner dans le sens opposé. Voici comment j'explique cette illusion :

Soit A I E K, fig. 6, la forme de la goutte d'eau, et supposons qu'elle tourne dans le sens A B; supposons de plus que pendant que l'axe A E arrive dans la position B F, l'oscillation perpendiculaire ait lieu; alors la goutte d'eau aura la forme et la situation de l'ellipse H I D K. Si le mouvement de A en B est assez rapide, l'ellipse A E sera devenue H D; mais son grand axe A E sera alors le petit axe I K de l'ellipse H D, par conséquent le point A aura paru aller en H, tandis qu'il sera réellement en I; et ainsi de suite pour les autres positions; on peut même

concevoir que la goutte d'eau tourne réellement dans le sens A B, tandis que l'ellipse A E paraîtra immobile; c'est ce qui arriverait si le point A venait en C, ou mieux sur l'axe C G pendant que l'oscillation perpendiculaire se fait.

L'alcool, les acides sulfurique, nitrique, hydrochlorique et tartrique, la potasse, l'ammoniaque, l'hydrochlorate d'ammoniaque, le sel marin, l'alun, etc., en disolution, donnent les mêmes phénomènes que l'eau lorsqu'on les verse dans un creuset rouge.

Note sur un Moyen d'évaluer de hautes Températures.

La détermination des températures élevées est d'une grande utilité dans une foule d'industries, et déjà plusieurs procédés ont été successivement indiqués, mais la plupart présentent de trop grandes difficultés d'exécution; le thermomètre à air est dans bien des cas inapplicable, et dans un grand nombre de circonstances il serait impossible d'apprécier les divers élémens capables d'influer sur la température finale de cet instrument. M. Becquerel vient d'indiquer, dans le quatrième volume de son *Traité d'électricité*, un procédé commode et qui paraît susceptible d'une grande précision; mais basé sur une loi qui peut bien n'être pas exacte à de hautes températures, il a besoin de quelque moyen de vérification.

On ne peut employer à cet effet des pyromètres fondés sur la dilatation des métaux, puisqu'on ne connaît pas

la loi qui régit les accroissemens de volume des corps par la chaleur; je crois qu'on parviendra à l'aide des chaleurs spécifiques à déterminer avec assez d'exactitude des températures élevées. Ce qu'a publié M. Lamé dans son *Traité de Physique*, page 417, m'a engagé à faire connaître un procédé que j'ai depuis long-temps indiqué dans mes leçons, et qu'il a lui-même presque donné n° 289. N'ayant pu le vérifier, je ne prétends pas indiquer ici les précautions à prendre pour se mettre à l'abri des erreurs que pourraient entraîner la volatilisation de l'eau, le refroidissement, etc., j'énonce seulement la théorie.

Je prends deux masses inégales M et M' d'une même substance réfractaire (on prendra de préférence des métaux travaillés en anneaux plats pour éviter un défaut de conductibilité); après les avoir placées dans un foyer de chaleur dont la température est x, on les plongera successivement dans des masses m et m' d'eau dont la température est t (je comprends dans m et m' les vases en cuivre). Soient θ et θ' les températures définitives des mélanges; on aura, en nommant c la chaleur spécifique de la substance métallique :

$$M c (x - \theta) = m (\theta - t)$$
$$M' c (x - \theta') = m' (\theta' - t)$$

Divisant ces équations, et réduisant, on aura pour déterminer x une équation indépendante de la variable c, et qui est :

$$x = \frac{h\, \theta' (\theta - t) - n\, \theta (\theta' - t)}{h (\theta - t) - n (\theta' - t)}.$$

h et n représentent ici $M'm$ et Mm'.

OBSERVATIONS METEOROLOGIQUES. *Juillet* 1836.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTRE.		ETAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	maxim.	minim.		
1	759,42	+27,4		756,02	+30,8		758,49	+31,6		759,73	+13,4		+34,3	+20,7	Vapeurs.	N. O.
2	761,01	+23,5		760,83	+28,2		760,19	+30,0		761,57	+24,4		+31,3	+18,2	Serein.	N. O.
3	761,98	+24,3		761,73	+28,1		760,77	+29,0		761,71	+25,0		+30,9	+17,4	Vapeurs légères.	O. N. O
4	761.41	+28,4		761,06	+29,8		760,31	+30,0		760,25	+25,0		+32,6	+19,0	Quelques nuages.	E. N. E.
5	758,54	+27,7		758,09	+30,8		757,24	+30,4		756,75	+23,2		+32,8	+18,0	Serein.	S. E.
6	757,34	+22,0		757,85	+23,9		758,34	+24,4		759,93	+17,6		+25,9	+18,3	Serein.	N. O.
7	760,85	+19,7		760,49	+22,8		758,02	+24,8		761,65	+17,0		+26,0	+13,2	Très-nuageux.	O.
8	762,34	+18,8		761,92	+21,8		761,47	+23,6		761,89	+19,4		+24,9	+12,0	Quelques nuages.	N. O.
9	762,27	+19,6		761,64	+21,8		760,76	+22,8		760,83	+20,0		+24,1	+13,0	Vapeurs.	N. E.
10	761,23	+18,8		760,88	+21,0		759,75	+23,8		760,08	+20,2		+25,0	+13,2	Couvert.	N. O.
11	759,65	+25,5		758,75	+27,2		757,54	+29,4		755,50	+23,1		+31,3	+16,2	Nuageux.	S. O.
12	751,64	+27,7		752,33	+27,2		752,98	+24,2		755,37	+17,0		+28,1	+18,0	Couvert.	O.
13	759,28	+17,4		759,18	+19,6		758,30	+20,7		758,39	+16,5		+23,0	+10,3	Eclaircies.	O.
14	758,09	+20,5		757,94	+23,2		757,42	+22,3		757,84	+18,2		[illegible]4,6	+10,4	Nuageux.	O.
15	756,09	+20,7		755,23	+22,2		753,35	+22,4		751,70	+17,2		[illegible]5,0	+13,0	Très-nuageux.	O. S. O.
16	753,98	+16,0		754,28	+19,1		754,60	+21,6		756,11	+15,2		+22,1	+12,0	Très-nuageux.	O. S. O.
17	756,40	+19,2		757,56	+20,6		757,95	+21,8		759,93	+17,8		+22,4	+15,4	Eclaircies.	O.
18	761,55	+19,6		760,91	+22,1		760,49	+22,2		760,58	+18,8		+24,7	+14,1	Eclaircies.	O.
19	758,47	+20,9		756,37	+24,3		754,51	+25,5		753,14	+20,2		+27,2	+13,7	Beau ciel.	O.
20	749,73	+18,7		747,94	+20,2		746,14	+20,2		748,76	+19,1		+21,8	+16,0	Couvert.	S. O.
21	751,44	+17,5		750,90	+19,8		751,11	+16,0		751,95	+11,7		+20,1	+ 9,1	Très-nuageux.	N.
22	752,57	+16,3		751,74	+18,1		751,51	+16,8		752,74	+11,0		+99,1	+ 9,4	Très-nuageux.	O.
23	756,57	+14,6		756,75	+16,4		758,57	+17,1		759,50	+12,4		+18,3	+ 8,6	Eclaircies.	N. O.
24	757,70	+17,2		756,47	+16,6		754,43	+13,8		752,38	+13,5		+17,2	+ 7,8	Couvert, pluie.	S. S. O.
25	753,28	+16,0		753,71	+14,7		753,90	+17,4		756,73	+13,4		+18,1	+12,3	Eclaircies.	O.
26	760,38	+14,3		760,80	+18,9		760,59	+21,6		761,44	+18,8		+23,1	+10,2	Nuageux.	N. O.
27	761,94	+20,3		761,31	+25,7		766,34	+24,2		759,69	+19,2		+25,2	+14,5	Nuageux.	O.
28	757,75	+24,0		757,18	+27,4		756,03	+30,2		754,54	+23,4		+32,0	+14,3	Serein.	E. S. E.
29	754,75	+23,8		753,65	+27,1		752,53	+24,7		752,92	+18,4		+28,3	+18,8	Nuageux.	S.
30	758,38	+16,6		760,63	+27,9		761,71	+18,6		764,55	+15,7		+19,6	+11,8	Couvert.	O. S. O.
31	767,29	+16,0		767,25	+17,7		766,89	+18,8		766,67	+15,1		+19,6	+10,2	Eclaircies.	N. O.
1	760,65	+23,0		760,35	+25,9		759,53	+27,0		760,44	+21,5		+28,8	+16,3	Moyennes du 1 au 10.	Pluie, en cent.
2	756,49	+20,6		756,06	+22,6		755,33	+23,0		755,43	+18,7		+25,0	+13,9	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 3,753
3	757,55	+17,9		757,11	+19,0		757,05	+19,9		757,55	+25,5		+21,9	+11,5	Moyennes du 21 au 31.	Terrasse 3,385
	758,21	+20,4		757,88	+22,5		757,30	+23,2		757,80	+18,5		+25,1	+13,8	Moyenne du mois + 19,4.	

Recherches relatives à l'Action de la Vapeur d'Eau à une haute température sur les Métaux et sur les Sulfures Métalliques; Essai d'une nouvelle classification des Métaux d'après leur degré d'Oxidabilité.

PAR V. REGNAULT.

Aspirant Ingénieur des Mines.

PREMIÈRE PARTIE.

Action de la vapeur d'eau sur les métaux.

Depuis long-temps on a senti la nécessité de ranger les corps simples d'après un ordre systématique qui rendît plus facile l'étude de leurs propriétés, et mît en évidence leurs rapports mutuels. Pour atteindre ce but, on a proposé divers modes de classification. Suivant les uns, les corps ne sont rangés que d'après une seule de leurs propriétés, un seul de leurs caractères; la classification ne peut être évidemment alors qu'une classification artificielle, mais elle peut être cependant très utile, si le caractère que l'on a choisi est un des plus importans. L'autre mode de classification, au contraire, considère toutes les propriétés générales des corps, il en embrasse tout l'ensemble; il place les uns à côté des autres, les corps qui se rapprochent par le plus grand nombre de leurs caractères et par les caractères les plus importans. C'est

la classification par familles naturelles, dont M. Ampère a posé les bases d'une manière si brillante dans son *Essai sur la Classification naturelle des Corps simples* (*Annales de Chimie et de Physique*, t. I et II). Cette dernière méthode est certainement la seule philosophique, mais elle présente de grandes difficultés dans l'exécution; pour l'établir d'une manière un peu stable, il faudrait que la science fût arrivée à un degré de perfection dont elle est encore loin aujourd'hui.

Parmi les classifications artificielles qui ont été proposées, les plus remarquables sont celle de M. Berzélius et celle de M. Thenard.

M. Berzélius range les corps simples dans l'ordre de leurs intensités électriques, il les divise d'abord en deux grandes classes, en *électro-positifs* et en *électro-négatifs*. Les premiers sont ceux qui en présence des corps de la seconde classe prennent toujours l'électricité positive, leurs oxides se comportent avec ceux des corps de la seconde classe comme des bases salifiables avec des acides.

L'oxigène étant de tous les corps simples le plus électro-négatif, si l'on prend ce corps comme point de départ et si l'on place à sa suite tous les autres corps simples dans l'ordre de leur énergie électro-négative décroissante, c'est-à-dire de manière à ce que chaque corps soit positif par rapport à celui qui le précède et négatif par rapport à celui qui le suit, on obtient une série qui semblerait au premier abord devoir être l'inverse de celle que l'on obtiendrait en rangeant les corps d'après leur affinité pour l'oxigène. Il n'en est cependant pas ainsi, comme M. Berzélius l'a fait remarquer depuis longtemps, car beaucoup de corps très électro-négatifs sont

capables dans certaines circonstances d'enlever l'oxigène à des corps beaucoup plus électro-positifs qu'eux. Il est d'ailleurs fort difficile de déterminer avec précision la place que chaque corps simple doit occuper d'après cette propriété, car l'intensité électrique des corps varie suivant une foule de circonstances, suivant la température, la conductibilité des substances, etc., etc. On peut en dire autant de l'affinité des corps pour l'oxigène.

M. Thenard divise d'abord les corps simples en *métalloïdes* et en *métaux proprement dits*.

La distinction de ces deux classes est fort difficile à établir, on peut même assurer que dans l'état actuel de la science elle est devenue impossible; la seule chose que l'on puisse encore dire, c'est que les métaux jouissent de la propriété de former avec l'oxigène des combinaisons qui jouent le rôle de bases en présence des acides, tandis que les combinaisons que les métalloïdes forment avec l'oxigène ne jouent jamais le rôle de bases.

M. Thenard divise ensuite les métaux en plusieurs sections d'après leur degré d'affinité pour l'oxigène, et pour effectuer cette classification il s'est réglé, 1° sur la manière dont les différens métaux se comportent avec l'oxigène gazeux à une haute température; 2° sur la facilité plus ou moins grande que l'on rencontre à ramener leurs oxides à l'état métallique; 3° enfin sur l'action décomposante qu'ils exercent sur l'eau à une température plus ou moins élevée. D'après ces considérations, M. Thenard divise les métaux en six sections, qui sont les suivantes.

Première section. Métaux qui peuvent absorber l'oxigène à la température la plus élevée et décomposer au

bitement l'eau à la température ordinaire en s'emparant de son oxigène, et en dégageant son hydrogène avec une vive effervescence ; six sont dans ce cas : le potassium, le sodium, le lithium, le baryum, le strontium et le calcium. Ces métaux sont connus généralement sous le nom de *métaux alcalins*, parce que leurs oxides sont appelés depuis long-temps *alcalis*.

Deuxième section. Métaux qui, comme les précédens, peuvent absorber le gaz oxigène à la température la plus élevée, mais qui ne décomposent l'eau qu'autant qu'elle est bouillante ou même que de 100 à 200°. Ils sont au nombre de quatre, savoir : le magnésium, le glucinium, l'yttrium, l'aluminium (1). Leurs oxides sont connus sous le nom de *terres*, ce qui a fait donner à ces métaux le nom de *métaux terreux*.

Troisième section. Métaux qui, comme les précédens, peuvent absorber l'oxigène à la température la plus élevée, mais qui ne décomposent l'eau qu'au degré de la chaleur rouge. Cette section comprend sept métaux : le manganèse, le zinc, le fer, l'étain, le cadmium, le cobalt et le nickel (2).

Quatrième section. Métaux qui, comme les précé-

(1) Auxquels il faut ajouter le thorium et le zirconium. M. Thenard place ce dernier parmi les métalloïdes, mais il me semble qu'il est mieux placé parmi les métaux, car son oxide est une base assez énergique, et le sulfate et l'hydrochlorate de zircone sont des sels assez stables.

(2) Les trois derniers métaux, le cadmium, le cobalt et le nickel, n'ont été placés dans la 3e section qu'à cause de leur ressemblance avec le zinc et le fer, car il n'existe aucune expérience directe qui prouve que ces métaux décomposent l'eau à la chaleur rouge.

dens encore, peuvent absorber l'oxigène à la température la plus élevée, mais qui ne décomposent l'eau ni à chaud ni à froid. Cette section est la plus nombreuse, elle renferme quatorze métaux, savoir : l'arsenic, le molybdène, le chrôme, le vanadium, le tungstène, le tantale ou colombium, l'antimoine, le titane, le tellure, l'urane, le cérium, le bismuth, le cuivre et le plomb. M. Thenard subdivise cette section en deux parties : dans la première il place les huit premiers métaux qui sont acidifiables, et dans la seconde il place les six derniers qui ne sont qu'oxidables.

Cinquième section. Métaux qui ne peuvent absorber le gaz oxigène qu'à un certain degré de chaleur, et qui ne peuvent point opérer la décomposition de l'eau. Leurs oxides se réduisent nécessairement à une température élevée. Le mercure et l'osmium composent cette section.

Sixième et dernière section. Métaux qui ne peuvent absorber le gaz oxigène et ne peuvent décomposer l'eau à aucune température, et dont les oxides se réduisent au dessous de la chaleur rouge. Ces métaux sont au nombre de six : l'argent, le palladium, le rhodium, le platine, l'or et l'iridium.

L'affinité des corps pour l'oxigène est certainement un des meilleurs principes que l'on puisse adopter pour établir une classification artificielle; non seulement parce que l'oxigène est de tous les corps de la nature le plus universellement répandu, celui qui joue le plus grand rôle dans les phénomènes chimiques; mais encore parce que c'est celui dont les réactions par rapport aux autres corps ont été étudiées jusqu'ici de la manière la plus complète. Il est fâcheux seulement que ce principe con-

duise à mettre l'une à côté de l'autre des substances très dissemblables et à éloigner, au contraire, celles qui présentent le plus d'analogie dans l'ensemble de leurs propriétés, même dans celles qui paraissent dépendre immédiatement de leur affinité pour l'oxigène. Ainsi, pour ne citer que quelques exemples, l'étain est placé à côté du fer, du cobalt et du nickel, et cependant l'étain ne présente pas la moindre analogie avec ces derniers métaux. Au contraire, l'étain et le titane, qui présentent dans leurs propriétés générales tant de ressemblance que ce qui s'applique à l'un de ces métaux peut se répéter presque sans changement pour l'autre, sont placés très loin l'un de l'autre et dans des classes différentes, parce que le premier décompose la vapeur d'eau, tandis que le second est regardé comme ne la décomposant pas. Le cérium, qui présente tant d'analogie avec le manganèse et même avec l'yttrium, ne se trouve placé que dans la quatrième section; cependant ce métal a certainement une bien plus grande affinité pour l'oxigène que les métaux de la troisième section, car on éprouve la plus grande difficulté pour réduire ses oxides; mais comme il ne décompose pas la vapeur d'eau, on est obligé de le mettre dans la quatrième section.

Toutes les anomalies que l'on rencontre dans cette classification tiennent aux différences du mode d'action des métaux sur l'eau. Or si l'on cherche d'après quelles expériences ont été établies ces différences, on voit qu'elles sont très rares et que même, pour la plupart des métaux, elles manquent entièrement. Ces considérations m'ont conduit à faire quelques expériences relatives à l'action des métaux sur la vapeur d'eau, dans l'espoir de

parvenir à établir une classification des métaux par ordre d'affinité pour l'oxigène plus en harmonie avec leurs autres propriétés.

Voici de quelle manière ces expériences ont été exécutées.

Je me suis servi de tubes en porcelaine vernissés intérieurement, de 20 pouces de long et de 5 à 6 lignes de diamètre intérieur. Le métal était distribué suivant une certaine longueur, dans l'intérieur de ce tube, lequel était chauffé dans un fourneau à réverbère alongé. A l'une des extrémités était adapté un tube abducteur qui conduisait les gaz dans une cloche placée sur la cuve à eau, l'autre extrémité était mise en communication au moyen d'un tube recourbé avec un ballon plein d'eau que l'on chauffait sur un petit fourneau particulier.

Quand le métal décomposait l'eau avec une certaine énergie, le résultat n'était pas douteux et l'opération était facile à conduire. On commençait par mettre l'eau en ébullition dans le ballon et l'on échauffait ensuite successivement le tube qui n'arrivait pas au rouge sombre avant que tout l'air n'eût été chassé. On modérait ensuite convenablement le courant de vapeur et l'on continuait l'opération jusqu'à ce que le dégagement de gaz eût entièrement cessé. On retirait alors les charbons du fourneau à réverbère et on laissait le tube refroidir complétement, en maintenant le courant de vapeur. La matière retirée du tube était séchée à l'air, quand elle avait été mouillée par l'eau condensée, puis soumise à l'analyse. Très souvent on ne pouvait pas parvenir à oxider complétement le métal dans une seule opération, même en faisant durer celle-ci 11 ou 12 heures; dans ce

cas la matière était broyée de nouveau et soumise à une seconde opération, et ainsi de suite, jusqu'à ce qu'il n'y eût plus de dégagement d'hydrogène dans une nouvelle expérience.

Mais quand le métal ne décompose l'eau que très faiblement, alors l'expérience est beaucoup plus difficile à conduire, et il se présente des causes d'erreur quelquefois très difficiles à éviter. D'abord, comme l'appareil n'est presque entièrement rempli que de vapeur d'eau, on est obligé de forcer beaucoup l'ébullition de l'eau pour éviter l'absorption. Ce courant très rapide de vapeur dans le tube de porcelaine, produit, quand les bouchons ne ferment pas très bien ou qu'ils sont un peu poreux, une aspiration notable de l'air extérieur dans l'intérieur du tube, de sorte que d'un côté le métal s'oxide par l'oxigène de l'air, et d'un autre côté il se dégage du gaz dans la cloche : ce qui peut induire en erreur sur le résultat de l'expérience. Cet effet de la trompe est très difficile à éviter, même quand on emploie des bouchons bien choisis, car ceux-ci se dessèchent et se calcinent par la chaleur, et deviennent à la longue un peu perméables aux gaz, lors même qu'ils fermaient hermétiquement au commencement de l'expérience. Il y a encore une autre circonstance qui peut induire en erreur, c'est que les bouchons en se calcinant par la chaleur, subissent une décomposition partielle, et donnent alors eux-mêmes des gaz qui, à certaines époques, peuvent être inflammables. J'ai eu soin, toutes les fois qu'il pouvait y avoir incertitude, d'analyser le gaz recueilli, dans l'eudiomètre à eau, et de m'assurer qu'il n'était pas mélangé de gaz carburés.

J'aurai toujours soin de décrire dans ce qui suivra, la manière dont chaque métal soumis à l'expérience a été préparé, afin qu'on ne puisse pas avoir de doute sur sa pureté; cela est surtout nécessaire pour les métaux qui n'ont donné que de petites quantités de gaz hydrogène, parce qu'on pourrait être tenté d'attribuer celles-ci à la présence de quelques traces de métaux étrangers.

La plupart des métaux sur lesquels j'ai expérimenté étaient préparés en réduisant leurs oxides par le gaz hydrogène. Or, dans ce cas, beaucoup d'entre eux sont pyrophoriques, et absorbaient de l'oxigène pendant leur translation dans le tube de porcelaine. Pour éviter cela, j'opérais la réduction de l'oxide dans le tube de porcelaine même où devait se faire ensuite l'expérience par la vapeur d'eau; l'appareil précédent était alors modifié de la manière suivante : le bouchon du générateur de vapeur était percé de deux trous, dans l'un était adapté le tube qui conduisait la vapeur d'eau dans le tube de porcelaine, et dans l'autre s'engageait un tube recourbé qui descendait presque jusqu'au fond du ballon. Ce tube était mis en communication au moyen d'un tube de caoutchouc avec un appareil dégageant du gaz hydrogène. On commençait d'abord par dégager ce dernier gaz, et quand l'air était entièrement chassé de l'appareil, on chauffait successivement le tube de porcelaine jusqu'à une forte chaleur rouge. Quand on avait lieu de croire que l'oxide était depuis long-temps complétement réduit, on arrêtait le courant de gaz hydrogène, on fermait au chalumeau le tube qui conduisait ce gaz dans le ballon plein d'eau, puis on chauffait celle-ci jusqu'à l'ébullition : on ne commençait à recueillir le gaz que

quand l'hydrogène qui remplissait auparavant l'appareil avait été nécessairement chassé par le courant prolongé de vapeur d'eau.

Métaux de la première et de la seconde section.

Il est bien établi que les métaux de la première section décomposent l'eau même à la température de 0°. Quant à ceux de la seconde section, ils ne paraissent pas agir à une température aussi basse ; leur action décomposante ne commence, à ce qu'il paraît, que vers le point d'ébullition de l'eau, et quelquefois au dessus; mais toujours bien au dessous de la chaleur rouge. Peut-être ne serait-il pas inutile de déterminer un peu exactement la température à laquelle chacun de ces métaux commence à décomposer l'eau ; je n'ai pas pu faire cette recherche, n'ayant pas ces métaux ni même leurs oxides à ma disposition.

Métaux de la troisième section.

Fer.

On sait depuis long-temps que le fer décompose la vapeur d'eau à la chaleur rouge. Cette décomposition a été étudiée avec beaucoup de soin par M. Gay-Lussac, qui a fait voir (*Annales de Chimie et de Physique*, t. I) que dans cette expérience il se formait un oxide particulier, l'oxide magnétique $\dot{F}\ddot{\underline{F}}$. Ce résultat paraissait très bien établi ; cependant dans ces derniers temps, M. Haldat a décrit, dans les *Annales de Chimie et de Physique*, tome XLVI, une expérience dans laquelle il prétend

avoir obtenu pour résultat du peroxide de fer, et même du peroxide parfaitement cristallisé. Ces cristaux présentaient, selon lui, exactement le même éclat et la même forme que le fer oligiste de Framont et de l'île d'Elbe. Ce résultat paraissait bien peu probable; cependant, pour qu'il ne restât aucune incertitude sur cet objet, j'ai répété l'expérience de M. Haldat. Un faisceau de gros fils de fer bien décapés de 1 $\frac{1}{2}$ ligne de diamètre, et reliés entre eux par un fil de clavecin, a été chauffé pendant environ sept heures dans un courant de vapeur d'eau; il s'est dégagé une quantité considérable de gaz hydrogène. Le tube étant refroidi, on a retiré le faisceau qui présentait à la surface des fils de fer une foule de petits cristaux extrêmement brillans et offrant le même éclat que le fer oligiste naturel. Ces cristaux étaient assez gros pour qu'on pût les distinguer parfaitement avec une loupe un peu forte. Le fil de clavecin était complétement oxidé; broyé dans un mortier d'agate, il a donné une poudre noire fortement magnétique, et qui par conséquent ne pouvait pas être du peroxide de fer. D'ailleurs, les cristaux examinés au microscope ont présenté une forme bien différente de celle du fer oligiste de Framont et de l'île d'Elbe : en effet, ce dernier se présente sous la forme de rhomboèdres très aplatis, plus ou moins modifiés, tandis que les cristaux que j'avais obtenus par la vapeur d'eau étaient de petits octaèdres réguliers très bien déterminés. Cette dernière forme est, comme l'on sait, celle de l'oxide magnétique naturel, du fer oxidulé des minéralogistes.

Ayant répété la même opération sur des petites lames de tôle bien décapées, j'ai obtenu des cristaux qui avaient

plus d'un millimètre de diamètre, mais ils étaient moins réguliers ; au lieu de présenter des octaèdres, ils formaient une cristallisation en trémie, comme celle qu'affecte souvent le sel marin ; la présence des angles droits démontre d'ailleurs encore dans ce cas que les cristaux appartiennent au système régulier.

Cette expérience prouve en même temps que l'oxidation du fer par la vapeur d'eau présente une limite bien stable, puisqu'elle passe immédiatement à cette limite, et que l'oxide magnétique produit vient cristalliser à la surface du fer métallique en excès. Pour qu'il ne restât pas de doutes sur cette limite, j'ai voulu m'assurer qu'un oxide inférieur de fer, préalablement fortement chauffé, tel que l'oxide des battitures, pouvait encore décomposer la vapeur d'eau et passer à un degré supérieur d'oxidation. J'ai choisi pour cela des battitures minces provenant d'un fer de bonne qualité. Ces battitures ont été réduites en poudre fine, puis chauffées dans le tube de porcelaine au milieu du courant de vapeur d'eau ; il s'est dégagé une quantité considérable de gaz hydrogène. La matière porphyrisée de nouveau, puis chauffée une seconde fois dans un courant de vapeur d'eau, a donné encore une certaine quantité de gaz. Une troisième opération n'a plus donné de dégagement, l'oxidation était parvenue à son terme ; la matière était devenue d'un noir velouté, on l'a soumise à l'analyse. Pour cela, la poudre bien porphyrisée a été traitée par de l'acide hydrochlorique bouillant, on a continué l'ébullition de la liqueur jusqu'à ce que, après dissolution complète de la matière, la plus grande partie de l'acide en excès eût été évaporée ; on a alors repris par de l'eau bouillie, on a séparé un peu

de silice et de fragmens de porcelaine, puis on a précipité goutte à goutte avec du carbonate d'ammoniaque, jusqu'à décoloration de la liqueur, en évitant le contact de l'air, et opérant aussi rapidement que possible.

1gr.,900 de matière traités de cette manière, ont donné 0,009 de résidu insoluble, et 1,290 peroxide de fer. On déduit de là pour la composition de la matière :

Résidu insoluble.........	0,48
Peroxide de fer...........	67,90
Protoxide................	31,62
	100

Cette composition s'accorde avec celle de l'oxide magnétique, qui est :

1 at. peroxide de fer.....	69,01
1 protoxide..........	30,99
	100

Manganèse.

On admet que le manganèse décompose facilement la vapeur d'eau à la chaleur rouge, mais cette décomposition commence à une température bien plus basse, car elle a lieu déjà à la température ordinaire. Si l'on verse de l'eau froide sur du manganèse fondu à la forge, puis réduit en poudre, on voit se dégager immédiatement des petites bulles de gaz qui présentent l'odeur qui accompagne ordinairement l'hydrogène provenant de la décomposition de l'eau, en présence de l'acide sulfurique, par les métaux un peu carburés, comme le fer et le zinc du

commence. Mais si l'on chauffe, l'effervescence devient extrêmement vive, même bien au dessous de l'ébullition de l'eau. Si l'on évite le contact de l'air et que l'on maintienne l'eau chaude jusqu'à ce qu'il n'y ait plus dégagement de gaz, alors le métal se change complétement en une poudre d'un gris jaunâtre, qui absorbe rapidement l'oxigène au contact de l'air, en devenant d'un brun foncé. Cette difficulté de recueillir l'oxide produit, m'a empêché de décider si c'était un hydrate de protoxide ou d'un oxide supérieur. Ce qu'il y a de certain, c'est que le protoxide de manganèse fortement calciné, tel que celui que l'on obtient en chauffant dans un creuset brasqué du peroxide de manganèse à 150° pyrom., ne décompose pas l'eau à la température de l'ébullition, mais si on le chauffe dans un tube de porcelaine au milieu d'un courant de vapeur d'eau, alors on remarque un dégagement très abondant de gaz hydrogène, et la matière devient d'un rouge foncé; c'est évidemment de l'oxide rouge.

Le manganèse devrait d'après cela être placé dans la deuxième section.

Zinc.

Le zinc décompose facilement la vapeur d'eau à la chaleur rouge. Quand on chauffe très fortement le tube de porcelaine qui renferme le métal, alors le zinc s'oxide à mesure qu'il se volatilise, et les parois du tube se recouvrent de petits cristaux brillans, vitreux, de protoxide de zinc. Quand on chauffe moins, les gouttelettes de métal se recouvrent elles-mêmes de fort jolis petits cristaux d'oxide. Ces cristaux sont assez difficiles à déter-

miner au microscope, à cause de leur grande transparence ; ils sont tout-à-fait semblables à ceux que l'on rencontre quelquefois dans les fourneaux où l'on fond des galènes blendifères (1).

Cadmium.

Quand l'on chauffe le cadmium métallique dans un courant de vapeur d'eau, le métal se volatilise à une température inférieure à celle à laquelle il peut décomposer l'eau ; mais si l'on s'arrange de manière à ce que le métal en vapeur soit obligé de passer mélangé avec la vapeur d'eau, à travers un espace un peu long et fortement chauffé, alors la décomposition de l'eau se fait très bien, et le métal se change en oxide.

Cobalt.

Le cobalt que l'on a soumis à l'expérience a été pré-

---

(1) On admet généralement que l'oxalate de zinc calciné en vase clos donne un oxide particulier de zinc, un suboxide. J'ai cherché vainement à préparer ce suboxide par ce moyen. De l'oxalate de zinc a été chauffé à la lampe dans un tube fermé communiquant avec une cloche placée sur le mercure. Le gaz présentait la composition suivante :

Acide carbonique. . .	51,5
Oxide de carbone . . .	48,5
	100

c'est-à-dire à peu près volumes égaux.

Après calcination, la matière était d'un blanc légèrement jaunâtre ; elle n'a pas augmenté de poids par le grillage à l'air. Ainsi il est évident d'après cela que l'oxalate de zinc ne donne pas par la calcination en vase clos du suboxide de zinc, mais bien du protoxide.

paré en réduisant de l'oxide de cobalt bien pur par le gaz hydrogène. Cette réduction a été faite dans le tube de porcelaine même où l'on devait faire passer ensuite la vapeur d'eau, au moyen de la disposition décrite plus haut. Le dégagement du gaz hydrogène a été très abondant; on a chauffé deux fois de suite la matière dans le courant de vapeur d'eau, avant d'avoir achevé l'oxidation. La matière était devenue d'un brun noisette.

I. 1,368 réduits par le gaz hydrogène ont donné 1,111 cobalt métallique qui, dissous par un acide, a laissé 0,013 de résidu insoluble.

II. 1,169 ont donné de la même manière 0,940 de métal.

On déduit de là :

	I.	II.
Résidu insoluble.....	0,95	0,95
Oxigène.............	18,79	19,60
Cobalt métallique....	80,26	79,45
	100	100

La composition du protoxide de cobalt est :

Oxigène.............	21,32
Cobalt..............	78,68
	100

Ainsi le cobalt chauffé dans la vapeur d'eau se change en protoxide.

Nickel.

Le nickel a été préparé en décomposant de l'oxide bien pur par le gaz hydrogène. Ce métal décompose

également la vapeur d'eau à la chaleur rouge, mais avec moins d'énergie que les métaux précédens. Au bout de trois opérations successives, il s'est changé en une matière d'un vert olive clair; mais il présentait encore çà et là quelques points attirables au barreau aimanté, ce qui annonçait encore la présence de quelques points métalliques.

1,117 de cette matière oxidée réduits par l'hydrogène ont donné 0,915 de nickel métallique, et celui-ci dissous dans un acide a laissé 0,012 de résidu insoluble; on déduit de là :

Résidu insoluble.....	1,07
Oxigène.............	18,09
Nickel..............	80,84
	100

La composition du protoxide de nickel est :

Oxigène......	21,29
Nickel.......	78,71
	100

Ce résultat suffit pour faire voir que le nickel se change en protoxide dans la vapeur d'eau.

Dans une autre expérience, j'ai chauffé du nickel métallique laminé au milieu du courant de vapeur d'eau pour voir si je ne parviendrais pas à obtenir de cette manière de l'oxide cristallisé; j'en ai obtenu en effet : les lames de nickel après l'opération étaient recouvertes de très petits cristaux; mais il était impossible de distinguer leur forme, même au microscope, à cause du peu d'éclat de leurs facettes.

c Étain.

On sait que l'étain décompose la vapeur d'eau à la chaleur rouge ; mais, suivant quelques auteurs, le métal se change en protoxide ; suivant d'autres, il se change en peroxide. Pour décider la question, j'ai chauffé dans un tube de porcelaine, au milieu de la vapeur d'eau, du protoxide d'étain préparé par le procédé ordinaire : la décomposition de l'eau a été très active, et au bout de deux heures le dégagement de gaz avait entièrement cessé, le protoxide noir s'était changé complétement en une poussière d'un beau blanc qui n'a pas augmenté de poids par le grillage à l'air. Ainsi l'étain métallique chauffé dans la vapeur d'eau se change en acide stannique.

On admet généralement que l'étain décompose la vapeur d'eau avec moins d'énergie que le fer et le zinc : cela est vrai, en effet ; mais cela ne tient pas à une moindre affinité pour l'oxigène, mais bien à ce que l'étain fondu présente très peu de surface. Le protoxide d'étain décompose certainement l'eau avec plus d'énergie que le fer métallique même le plus divisé.

Métaux de la quatrième section.

Les métaux de la quatrième section sont ceux qui ne décomposent l'eau à aucune température. On va voir qu'un grand nombre de ces métaux décomposent la vapeur d'eau à la chaleur rouge, au moins avec autant d'énergie que ceux de la troisième section.

Titane.

Le titane que j'ai employé pour mon expérience était en petits grains cristallins rouges extrêmement brillans. Chauffé dans le courant de vapeur d'eau, il a donné un dégagement très vif de gaz hydrogène qui s'est complétement arrêté au bout de trois ou quatre heures. La matière était devenue d'un blanc jaunâtre, couleur habituelle de l'acide titanique; elle n'a pas augmenté de poids par le grillage. Ainsi le titane métallique décompose la vapeur d'eau à la chaleur rouge avec une grande énergie et se change en acide titanique.

Tantale ou colombium.

N'ayant pas ce métal à ma disposition, je n'ai pas pu m'assurer s'il décomposait l'eau; mais sa grande ressemblance avec le titane fait présumer que dans cette circonstance il se comporte d'une manière à peu près semblable.

Cérium.

Je n'ai pas non plus fait d'expériences sur le cérium; mais on admet généralement que ce métal décompose l'eau même au dessous de 100°. Ainsi il devrait être placé dans la seconde section, ce qui s'accorde au reste avec l'analogie que ce métal présente avec l'yttrium et le manganèse.

Tungstène.

On a chauffé du tungstate d'ammoniaque bien pur dans un tube de porcelaine, d'abord au milieu d'un

courant de gaz hydrogène, puis immédiatement après dans un courant de vapeur d'eau. Pendant cette seconde période de l'opération, il s'est dégagé du gaz hydrogène en grande abondance. Au bout de quelques heures, le dégagement de gaz s'est arrêté; la matière retirée du tube était d'un jaune verdâtre, couleur que présente ordinairement l'acide tungstique, quand il a été fortement chauffé. Cette matière n'a pas augmenté de poids par le grillage à l'air et se dissolvait facilement dans l'ammoniaque.

Ainsi le tungstène décompose très bien la vapeur d'eau et se change en acide tungstique.

Molybdène.

Du molybdate d'ammoniaque a été traité dans le tube de porcelaine exactement comme le tungstate dans l'expérience précédente; il s'est encore dégagé une grande quantité de gaz hydrogène, mais au bout de six heures le dégagement n'avait pas encore entièrement cessé; on a été obligé d'arrêter l'opération. La partie antérieure du tube était complétement obstruée par une cristallisation d'acide molybdique, en petites paillettes blanches très brillantes; mais, dans la partie du tube occupée avant l'opération par le molybdate d'ammoniaque, il restait encore une certaine quantité de matière d'un bleu intense qui n'avait pu passer à l'état d'acide molybdique. Il faut conclure de cette expérience que le molybdène chauffé dans la vapeur d'eau, décompose celle-ci avec beaucoup d'énergie, se change d'abord en oxide bleu, puis en acide molybdique qui se volatilise à mesure qu'il

se produit et vient se condenser en paillettes cristallines dans les parties froides du tube.

Chrôme.

Le chrôme métallique, sur lequel j'ai opéré, a été obtenu en chauffant de l'oxide de chrôme bien pur mélangé avec une quantité convenable de charbon dans un creuset brasqué à la plus haute chaleur d'un fourneau d'essai, et lavant ensuite par décantation pour séparer un peu de charbon en excès.

Chauffé dans le courant de vapeur d'eau, le chrôme a donné un dégagement abondant de gaz hydrogène mélangé d'un peu de gaz carburé, parce que le chrôme chauffé au milieu du charbon se combine avec une quantité assez notable de carbone. Au bout de six heures, le dégagement de gaz n'avait pas complétement cessé; la matière retirée du tube s'était légèrement agglomérée : elle était d'un vert foncé et ne présentait plus de points métalliques visibles. Il est certain, d'après cela, que le chrôme métallique décompose très bien la vapeur d'eau et se change en oxide vert.

D'un autre côté, je me suis assuré que, contrairement à ce qui est admis, le chrôme métallique se dissout très facilement à chaud dans l'acide sulfurique étendu de plus de vingt fois son poids d'eau avec un dégagement très abondant de gaz hydrogène. Ce métal décompose donc aussi très bien l'eau en présence des acides énergiques.

Vanadium.

Je n'ai pas essayé l'action du vanadium sur la vapeur

d'eau ; mais la grande analogie que ce métal présente avec le chrôme ne permet pas de douter qu'il ne décompose également cette vapeur à la chaleur rouge.

Urane.

L'urane a été préparé en réduisant le carbonate d'urane par l'hydrogène et chauffant fortement à la fin pour empêcher le métal réduit d'être pyrophorique. Le carbonate d'urane avait été préparé avec beaucoup de soin au moyen de la pechblende, en suivant le procédé décrit par M. Berthier (*Traité de la Voie sèche*, t. II, page 86). L'urane chauffé dans la vapeur d'eau a donné un dégagement très manifeste de gaz inflammable ; les dernières portions de ce gaz analysées dans l'eudiomètre à eau ont donné pour 100.

	I.	II.
Hydrogène......	97	94

La matière retirée du tube était devenue noire ; elle présentait cependant encore quelques points métalliques.

1gr,286 grillés au contact de l'air sont devenus 1,317. La matière a donc absorbé pour passer à l'état de protoxide 2,4 pour 100.

D'un autre côté, 1,408 réduits par le gaz hydrogène sont devenus 1,390.

Perte pour passer à l'état de métal pr 100 — 1,28.

Le protoxide d'urane renferme :

Oxigène......	3,56
Urane........	96,44
	100

Le métal n'avait donc été que très imparfaitement oxidé.

Dans une seconde expérience, on a chauffé le carbonate d'urane successivement dans le gaz hydrogène, puis dans le courant de vapeur d'eau, au moyen de la disposition décrite plus haut, et l'on a fait passer de la vapeur d'eau jusqu'à ce que le dégagement de gaz ne fût plus qu'à peine sensible; il fallut plus de huit heures pour arriver à ce point.

1^{gr},207 de matière grillée à l'air jusqu'à ce qu'il n'y eût plus d'augmentation de poids, sont devenus 1,215. Augmentation de poids pour passer à l'état de protoxide — pour 100 — 0,66.

Le métal était donc cette fois passé presque en entier à l'état de protoxide.

Il faut conclure de là que l'urane métallique décompose encore la vapeur d'eau à la chaleur rouge, avec moins d'énergie cependant que les métaux précédens, et qu'il se change en protoxide.

J'ai fait bouillir pendant plus d'une heure de l'acide sulfurique faible sur de l'urane métallique; je n'ai pas pu constater de dégagement de gaz hydrogène, quoiqu'il se soit dissous un peu de métal dans l'acide sulfurique; il me paraît probable que le métal dissous était à l'état d'oxide dans la matière.

Cuivre.

J'ai cherché d'abord à avoir du cuivre métallique très pur. Pour cela, de la tournure de cuivre rouge a été dissoute dans de l'acide nitrique ; on a évaporé la dissolution, puis repris par l'eau; dans la liqueur filtrée, rendue acide par un peu d'acide hydrochlorique, on a fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. Le précipité recueilli sur un filtre a été redissous dans l'acide nitrique, et dans cette nouvelle dissolution, on a versé goutte à goutte de l'ammoniaque pour précipiter l'oxide de cuivre qui a été lavé plusieurs fois par décantation. L'hydrate de cuivre a été ensuite redissous dans l'ammoniaque et l'on a séparé quelques petits flocons non dissous. La dissolution ammoniacale soumise à l'ébullition a laissé déposer l'oxide de cuivre qui, échauffé dans un courant de gaz hydrogène, a donné du cuivre métallique chimiquement pur.

Ce cuivre a été chauffé dans le courant de vapeur d'eau; il n'y a pas eu de dégagement de gaz avant que le tube ne fût arrivé à la chaleur presque blanche ; mais alors le dégagement de gaz devint très notable, et l'on recueillit, dans trois ou quatre heures que dura l'opération, à peu près 80 ou 90 centimètres cubes de gaz inflammable. Ce gaz, analysé dans l'eudiomètre à eau, à diverses époques de l'opération, a donné sur 100 parties :

	I.	II.	III.
Hydrogène.......	92	96	97

L'opération étant terminée, on a cassé le tube ; la partie antérieure du tube était recouverte d'un enduit

noir très mince, soluble dans les acides et présentant les caractères de l'oxide de cuivre. Cette petite couche d'oxide provenait probablement d'un peu de cuivre métallique volatilisé, et qui, à cet état très divisé, s'était oxidé aux dépens de la vapeur d'eau. Le métal s'était fondu, il présentait un bel éclat métallique; dans quelques points de sa surface, il présentait une pellicule excessivement mince et plus foncée d'oxide.

D'après cette expérience, il ne peut pas rester de doute que le cuivre ne soit susceptible lui-même de décomposer la vapeur d'eau, mais seulement à une très haute température, et d'une manière tellement faible, qu'il serait impossible de parvenir à produire une oxidation complète (1).

---

(1) On peut objecter que le cuivre et quelques uns des métaux qui suivent, ne décomposent l'eau que sous l'influence de la silice du tube dans lequel se fait l'opération. Il est certain que cette circonstance peut faciliter l'action, surtout dans le cas où l'oxide et le métal sont fusibles, comme cela arrive pour le plomb; mais il est impossible qu'elle soit la seule cause de l'oxidation. Au reste, l'expérience suivante démontre que la décomposition de l'eau par le cuivre est déterminée uniquement par l'affinité du métal pour l'oxigène. De la tournure de cuivre bien brillante a été mélangée de silice très divisée provenant de la préparation de l'acide hydrofluosilicique. Ce mélange a été chauffé au blanc dans un tube de porcelaine au milieu du courant de vapeur d'eau, il s'est dégagé de l'hydrogène, mais pas en plus grande quantité que si le cuivre avait été seul. Au bout de quatre heures on a arrêté l'opération.

Le métal ne s'était fondu en gouttelettes au milieu de la silice que dans quelques endroits; dans les autres il avait conservé sa forme, mais sa surface n'était plus brillante comme avant l'expérience; la couleur avait également changé, elle était devenue très rosée, en tout semblable à celle que présente le cuivre rosette dans sa cassure, et l'on

Antimoine.

De l'antimoine, obtenu en réduisant de l'acide antimonieux très pur dans un creuset brasqué, a été chauffé dans un courant de vapeur d'eau. Le dégagement de gaz n'a commencé à se manifester qu'à une température élevée; mais alors il est devenu assez vif. Le gaz analysé dans l'eudiomètre à eau renfermait sur 100 parties :

	I.	II.	III.
Hydrogène	94	97	96

Au bout de quelques heures, on a été obligé d'arrêter l'opération, parce que l'antimoine métallique, volatilisé dans la partie antérieure du tube de porcelaine, commençait à l'obstruer. Le tube étant cassé, on remarquait dans la partie antérieure, au milieu des cristaux de métal, de petites aiguilles blanches transparentes d'oxide d'antimoine. Le protoxide d'antimoine se volatilise au milieu d'un courant de vapeur d'eau, sans donner du gaz hydrogène; il paraît, d'après cela, qu'il n'est pas susceptible de passer, dans cette circonstance, à un degré supérieur d'oxidation; mais cela peut tenir aussi à la très grande volatilité du protoxide d'antimoine, qui ne lui permet pas d'atteindre la température à laquelle il décomposerait l'eau.

---

sait que le cuivre rosette est un cuivre dont l'affinage a été dépassé et qui, après le départ des matières qui salissaient le cuivre noir, a absorbé une certaine quantité d'oxigène. Il était impossible d'ailleurs d'observer la moindre trace de silicate de protoxide ou de deutoxide de cuivre.

Plomb.

Le plomb, sur lequel j'ai opéré, a été préparé en chauffant dans un creuset brasqué de l'acétate de plomb bien cristallisé. Le métal chauffé dans la vapeur d'eau a donné un dégagement notable de gaz inflammable, mais qui n'a commencé également qu'à une très haute température. Le gaz analysé dans l'eudiomètre à eau a donné, à diverses époques de l'opération, sur 100 parties :

	I.	II.	III.	IV.
Hydrogène......	86	89	93	87

Le tube a été cassé après l'opération ; le plomb métallique était irisé à sa surface, et l'intérieur du tube de porcelaine était enduit d'un vernis de litharge qui était assez épais dans le voisinage du métal.

Le plomb peut donc aussi décomposer la vapeur d'eau à la chaleur blanche.

Bismuth.

Le bismuth a été préparé en fondant dans un creuset brasqué du sous-nitrate de bismuth bien pur. Le dégagement de gaz n'a commencé qu'à une très haute température. Ce gaz, analysé à différentes époques de l'opération, a présenté, sur 100 parties :

	I.	II.	III.
Hydrogène	89	95	87

Dans la partie antérieure du tube s'était condensée une quantité considérable de bismuth métallique, en gouttelettes cristallines ; le métal fondu était irisé à sa sur-

face, et l'intérieur du tube était enduit çà et là d'oxide fondu qui avait attaqué la porcelaine.

Le bismuth décompose donc la vapeur d'eau à la chaleur blanche, avec la même énergie à peu près que le plomb.

Arsenic.

De l'arsenic métallique, purifié par plusieurs distillations successives, a été distillé lentement au milieu d'un courant de vapeur d'eau, de manière à traverser une assez grande longueur de tube chauffée à une forte chaleur; il s'est dégagé un peu de gaz hydrogène, mais en si petite quantité, qu'il est difficile de répondre que ce gaz ne provenait pas de quelques traces d'un métal étranger.

Tellure.

Le tellure traité de la même manière que l'arsenic, n'a pas donné la moindre trace de gaz inflammable. L'arsenic et le tellure peuvent donc être considérés comme n'ayant aucune action sur la vapeur d'eau; cette circonstance les rapproche encore du soufre, du sélénium et du phosphore, avec lesquels ces substances présentent d'ailleurs tant d'analogie qu'il est impossible de les en séparer. Il me paraît convenable, d'après cela, de placer l'arsenic et le tellure parmi les métalloïdes, comme plusieurs chimistes l'ont déjà fait; ils servent pour ainsi dire de transition entre les métalloïdes et les métaux proprement dits, ces derniers commençant par l'antimoine, l'étain, etc.

On voit par ce qui précède que tous les métaux que

l'on range ordinairement dans la quatrième section, et qui par conséquent sont censés n'avoir aucune action sur la vapeur d'eau, la décomposent au contraire avec plus ou moins de facilité, à une température élevée. Les uns opèrent cette décomposition à la chaleur rouge, plus facilement même que les métaux de la troisième section, et passent à leur plus haut degré d'oxidation; ce sont le titane, le tantale, le tungstène, le molybdène et l'étain, qui doit être nécessairement maintenant retiré de la troisième section. D'autres décomposent encore l'eau avec une certaine énergie, mais ne passent plus qu'à l'état de protoxide; ce sont le chrôme, le vanadium, l'urane et l'antimoine (?). Enfin, les autres n'exerçent plus qu'une action très faible sur la vapeur d'eau, et seulement à une température très élevée; ce sont le cuivre, le bismuth et le plomb.

Métaux de la cinquième section.

Ces métaux sont ceux qui peuvent encore absorber le gaz oxigène à une certaine température moyenne, mais dont les oxides sont réduits par la chaleur seule: deux métaux seulement composent cette section, savoir, le mercure et l'osmium.

Mercure.

Le mercure distille sans altération au milieu de la vapeur d'eau, même quand on le fait passer à travers un tube chauffé successivement à différentes températures. Ce résultat était facile à prévoir d'après la facile réduction de l'oxide de mercure par la chaleur seule.

Osmium.

De l'osmium métallique a été chauffé à une forte chaleur, au milieu d'un courant de vapeur d'eau; il s'est dégagé une quantité assez considérable de gaz hydrogène, en même temps une petite quantité de matière noire a été entraînée dans l'eau de la cuve; on a continué l'opération pendant environ trois heures, le dégagement de gaz n'avait pas encore entièrement cessé, mais il était devenu très faible; la matière, qui était d'un beau noir avant l'opération, était devenue d'un bleu assez intense; elle n'avait cependant pas augmenté sensiblement de poids, car chauffée de nouveau dans un courant de gaz hydrogène elle n'éprouva pas de perte sensible. Je n'ai pas pu constater non plus un dégagement d'acide osmique, de sorte que je suis incertain si l'hydrogène ne provenait pas, dans cette expérience, de quelque impureté dans l'osmium que j'avais employé et dont je ne possédais au reste qu'une très petite quantité. Il est certain que l'osmium jouit d'une grande affinité pour l'oxigène, il se combine avec lui à toutes les températures, et ses oxides ne se réduisent pas par la chaleur seule; il paraît probable d'après cela qu'il doit décomposer l'eau.

Métaux de la sixième section.

La sixième section renferme les métaux qui ne peuvent absorber l'oxigène ni décomposer l'eau à aucune température, et dont les oxides se réduisent au dessous

de la chaleur rouge ; ces métaux sont l'argent, le palladium, le rhodium, le platine, l'or et l'iridium.

Argent.

L'argent a été préparé en précipitant une dissolution de nitrate d'argent bien pur par du carbonate de soude, lavant bien le précipité et le décomposant par la chaleur. L'argent métallique ainsi obtenu, a été chauffé au milieu du courant de vapeur d'eau, en élevant successivement la température. Il n'y a pas eu de dégagement de gaz avant que le tube de porcelaine ne fût arrivé au blanc, mais alors il y eut un dégagement très notable de gaz inflammable. En opérant sur environ 10 gr. d'argent, j'ai obtenu, dans une opération qui a duré à peu près quatre heures, 25 à 30 centimètres cubes de gaz inflammable ; ce gaz a donné dans l'eudiomètre pour 100 :

	I.	II.	III.
Hydrogène....	89	96	82

L'argent était fondu dans le tube en grains brillans, mais présentant çà et là de petites végétations crochues, semblables à celles qui se présentent sur l'argent qui a roché.

Il est certain, d'après cela, que l'argent métallique acquiert à la chaleur blanche une affinité pour l'oxigène, assez grande non seulement pour absorber l'oxigène de l'air, comme c'est connu depuis long-temps, mais encore pour décomposer l'eau en dégageant son hydrogène et se combinant avec son oxigène, qu'il abandonne ensuite en se refroidissant. Je n'ai pas pu observer ce dernier fait, parce qu'au moment où je me dis-

posais à laisser tomber le feu, le bouchon de la partie antérieure du tube s'est fondu, et le dégagement de gaz dans la cloche a naturellement cessé.

Palladium.

Le palladium, chauffé dans la vapeur d'eau, n'a pas donné de dégagement de gaz, même à la chaleur blanche.

Platine.

Le platine en éponge n'a également décomposé l'eau à aucune température.

Iridium et rhodium.

Je n'ai pas pu examiner l'action de l'iridium et du rhodium sur la vapeur d'eau; il est possible que ces métaux la décomposent à une certaine température, car ils s'oxident assez facilement au contact de l'air, et il n'est pas certain que leurs oxides se décomposent par la chaleur seule.

Or.

Il est évident, d'après l'affinité très faible de l'or pour l'oxigène, que ce métal ne peut pas décomposer la vapeur d'eau.

Les résultats précédens conduisent à modifier la classification des métaux, telle qu'elle a été donnée par M. Thenard. Mais on peut, en partant à peu près des mêmes principes de classification que ceux proposés par ce célèbre chimiste, et faisant entrer les nouvelles données sur l'action des métaux sur la vapeur d'eau, par-

venir à établir des classes assez nettement tranchées, et qui réunissent assez bien les métaux qui présentent le plus de ressemblance dans leurs propriétés générales.

En effet, on peut diviser encore les métaux en six sections :

Dans la *première section*, on mettrait les métaux qui peuvent absorber l'oxigène à la température la plus élevée, et décomposer subitement l'eau, même à 0°, avec une très vive effervescence ; cette section comprendrait le potassium, le sodium, le lithium, le baryum, le strontium, le calcium et le magnésium (1).

La *seconde section* comprendrait les métaux qui peuvent encore absorber l'oxigène à la température la plus élevée, mais qui ne décomposent plus l'eau à 0°, comme les métaux de la précédente section ; ils ne la décomposent avec une vive effervescence qu'à une température voisine de 100° et même au dessus, mais toujours bien au dessous de la chaleur rouge. Dans cette section se trouveraient le glucinium, l'aluminium, le zirconium, le thorium, l'yttrium, le cérium et le manganèse.

Dans la *troisième section*, on placerait les métaux qui, comme les précédens, peuvent absorber l'oxigène à la température la plus élevée, mais qui ne décompo-

(1) Le magnésium est ordinairement placé dans la seconde section à côté de l'aluminium et du glucinium, qui ont cependant bien peu de ressemblance avec ce métal ; il me semble qu'il est beaucoup mieux placé dans la première, immédiatement après le calcium avec lequel il présente tant d'analogie. Il faudrait s'assurer si le magnésium décompose l'eau à froid ; dans ce cas, son classement dans la première section serait tout-à-fait légitimé.

sent plus l'eau qu'à la chaleur rouge ou à la température ordinaire, en présence des acides énergiques. Cette section comprendrait le fer, le nickel, le cobalt, le zinc, le cadmium, le chrôme et le vanadium (?).

La *quatrième section* se composerait des métaux qui peuvent encore se combiner avec l'oxigène, même à la plus haute température, qui, à la chaleur rouge, décomposent la vapeur d'eau avec beaucoup d'énergie, mais qui ne décomposent pas l'eau en présence des acides énergiques (1). Cette section comprendrait le tungstène, le molybdène, l'osmium (2), le tantale, le titane, l'étain, l'antimoine et l'urane (3). Les métaux qui composent cette section ont une grande tendance à

---

(1) La propriété dont jouissent les métaux de décomposer l'eau en présence des acides énergiques ne dépend pas seulement de leur affinité pour l'oxigène, mais bien aussi de la force basique de leur oxide. Ainsi le titane a au moins autant d'affinité pour l'oxigène que le fer, il enlève à une température élevée l'oxigène à l'eau avec plus d'énergie que ce dernier métal, et ses oxides sont beaucoup plus difficiles à réduire; cependant il ne décompose pas l'eau en présence des acides énergiques, parce que son oxide est une base faible.

(2) L'osmium a été placé dans cette section, quoique par ce qui précède il ne soit pas tout-à-fait démontré que ce métal décompose l'eau, mais cela paraît probable d'après l'ensemble de ses propriétés. L'osmium se rapproche même beaucoup sous certains rapports du molybdène.

(3) L'urane, d'après l'ensemble de ses propriétés, se trouverait peut-être mieux placé à la fin de la 3e section, à la suite du chrôme avec lequel il présente quelque analogie; mais comme il ne paraît pas pouvoir décomposer l'eau en présence des acides énergiques, on a été obligé de le placer dans la 4e section. Au reste, l'urane est un métal fort embarrassant dans toutes les classifications, il présente quelque chose de tout particulier.

former des composés qui jouent le rôle d'acides, de corps électro-négatifs.

Dans la *cinquième section*, on placerait les métaux dont les oxides ne sont pas décomposés par la chaleur seule, et qui ne décomposent plus l'eau que faiblement, et à une température très élevée. Ces métaux se distinguent encore de ceux de la précédente section, en ce qu'ils n'ont pas de tendance à former des composés acides ou électro-négatifs, mais bien des composés basiques ou électro-positifs. Ces métaux sont le cuivre, le plomb et le bismuth.

Enfin, dans la *sixième section*, se trouveraient tous les métaux dont les oxides sont réductibles par la chaleur seule, à une température plus ou moins élevée; ces métaux ne décomposent l'eau dans aucune circonstance. Ce sont le mercure, l'argent (1), le rhodium (?), l'iridium (?), le palladium, le platine et l'or.

Il est à remarquer pour presque tous les métaux qui décomposent la vapeur d'eau, par conséquent qui enlèvent l'hydrogène à l'oxigène à une certaine température, que leurs oxides sont cependant réduits avec une grande facilité et dans les mêmes limites de température,

(1) Nous avons vu plus haut que l'argent décomposait l'eau à la chaleur blanche, mais je ne sais pas si l'on peut considérer cette décomposition comme un phénomène du même genre que celui que produisent les métaux des cinq premières sections; car il ne se forme pas à proprement parler d'oxide, mais bien une combinaison qui se détruit lorsque la température vient à baisser. Au reste, le mercure et l'argent présentent dans l'ensemble de leurs propriétés beaucoup plus d'analogie avec les métaux de la 5e section, et si leurs oxides étaient plus stables, il serait impossible de les en séparer.

par le gaz hydrogène. M. Gay-Lussac qui a le premier fait cette remarque à l'occasion du fer, attribue ce phénomène à une action de masse, et il pense que la décomposition de l'eau par le fer, et la réduction des oxides de fer par l'hydrogène, pouvaient s'arrêter, lorsque l'hydrogène et la vapeur d'eau se trouvaient dans certaines proportions. S'il en est ainsi, comme cela paraît assez probable, il serait fort intéressant de déterminer par l'expérience dans quel rapport doivent se trouver l'eau et l'hydrogène pour se faire ainsi équilibre en présence des divers métaux chauffés à un certain degré de chaleur; ces recherches ne manqueraient pas de présenter d'assez grandes difficultés.

M. Ampère explique ce fait d'une manière tout-à-fait différente (*Annales de Physique et de Chimie*, t. 1, page 385). Il suppose que l'affinité du fer pour l'oxigène, tant que ces deux corps sont également échauffés, est un peu moindre que celle de ce dernier pour l'hydrogène, mais que cette affinité devient beaucoup plus grande quand ces deux corps sont à des températures différentes; qu'elle peut même, dans ce cas, devenir plus grande que celle de l'hydrogène pour l'oxigène. Quand on chauffe de l'oxide de fer dans un courant de gaz hydrogène, l'oxigène et le fer se trouvent à la même température, et par suite ont moins d'affinité l'un pour l'autre que n'en a le premier pour l'hydrogène; l'oxide de fer doit par conséquent être réduit. Quand, au contraire, on chauffe le fer métallique dans la vapeur d'eau, celle-ci se trouve nécessairement à une température bien moins élevée que le fer métallique, parce qu'elle n'a pas eu le temps de s'échauffer dans

son passage à travers le tube. On a donc, d'un côté, de l'oxigène et de l'hydrogène combinés, mais à la même température; et, d'un autre côté, du fer métallique, dont l'affinité pour l'oxigène est exaltée par la différence de température, et qui se trouve ainsi capable de décomposer l'eau.

Pour m'assurer si l'explication de M. Ampère pouvait être admise, j'ai fait l'expérience suivante : J'ai rempli jusqu'aux trois quarts, de fragmens de porcelaine, un tube de porcelaine de quatre lignes de diamètre intérieur; dans le dernier quart et dans la partie du tube qui se trouvait encore comprise dans le fourneau à réverbère, j'ai mis du fil de fer très fin en paquet; le tube étant disposé dans son fourneau, je faisais arriver la vapeur d'eau par l'extrémité où se trouvaient les fragmens de porcelaine. Lorsque l'air fut chassé du tube par le courant de vapeur, j'élevai successivement jusqu'au blanc la température de la partie du tube qui renfermait les fragmens de porcelaine; pendant tout ce temps il n'y eut pas de dégagement de gaz hydrogène; je chauffai alors graduellement la partie du tube qui renfermait le métal; lorsque celle-ci fut arrivée au rouge sombre, le gaz hydrogène commença à se dégager; à mesure que la température s'éleva, le dégagement devint plus considérable, et il arriva à son maximum lorsque toutes les parties du tube eurent atteint la même température. D'ailleurs, dans cette circonstance, la vapeur d'eau devait avoir sensiblement la même température que le métal, car elle était obligée de parcourir une grande longueur remplie d'obstacles et chauffée à une haute température, et quand elle arrivait au fer

métallique, elle devait avoir pris à peu près la température des parois du tube.

Il me semble d'après cela que l'on ne peut pas admettre l'explication de M. Ampère, et qu'il faut considérer le phénomène de l'oxidation des métaux par l'eau, et la réduction de leurs oxides par le gaz hydrogène, comme dû à une action prépondérante de masse. Si la proportion de vapeur d'eau se trouve plus forte que celle de l'hydrogène au delà d'une certaine limite, il y aura oxidation, dans le cas contraire il y aura réduction. Il est assez probable, au reste, que cette limite, que ce point d'équilibre des deux gaz, est variable avec la température, circonstance qui rendrait encore sa détermination plus difficile.

DEUXIÈME PARTIE.

Vapeur d'eau sur les sulfures métalliques.

Plusieurs métallurgistes distingués ont proposé, dans ces derniers temps, d'employer la vapeur d'eau à une haute température pour opérer la désulfuration des sulfures métalliques; ils ont avancé qu'un mélange de vapeur d'eau et d'air atmosphérique serait probablement un agent désulfurant beaucoup plus énergique que l'air seul, dans nos procédés ordinaires de grillage au fourneau à réverbère, et pour cela ils se sont appuyés sur quelques expériences de M. Jordan de Clausthal, relatives à l'action de la vapeur d'eau sur la galène, soit seule, soit mélangée de charbon, et qui ont été décrites dans le *Journal d'Erdmann*, tome XI. Mais

il me semble que ces expériences sont loin de démontrer que la vapeur d'eau soit un agent puissant de désulfuration, et qu'elles prouvent au contraire qu'on ne peut en attendre aucun avantage sous ce rapport. Quoi qu'il en soit, comme M. Jordan n'avait soumis à ses essais que le sulfure de plomb, j'ai pensé qu'il pourrait être utile d'examiner aussi l'action de la vapeur d'eau sur les autres sulfures métalliques, dans le double but de remplir une lacune dans la science, et de fixer en même temps ce que l'on pouvait attendre dans les arts métallurgiques de l'emploi de la vapeur d'eau pour la réduction des sulfures.

Mais avant de décrire les expériences que j'ai faites sur ce sujet, je vais analyser successivement les réactions qui doivent se passer quand l'eau se trouve en contact à une haute température avec un sulfure métallique, soit seul, soit mélangé de charbon, ou même en présence de l'air atmosphérique.

Il est facile de voir, *à priori*, ce qui doit se passer quand un sulfure métallique réagit sur la vapeur d'eau à la chaleur rouge, en admettant qu'il y ait décomposition. En effet, si l'on opère sur un protosulfure, et que l'eau soit décomposée, son hydrogène se combinera avec le soufre pour former de l'hydrogène sulfuré, et son oxigène se combinera avec le métal, si celui-ci a encore de l'affinité pour lui à la température à laquelle on opère. L'oxide formé pourra ensuite réagir sur le sulfure non décomposé, une nouvelle quantité de soufre sera alors enlevée à l'état d'acide sulfureux, et du métal sera mis à nu. Maintenant l'acide sulfureux et l'hydrogène sulfuré se trouvant mélangés ensemble à une

haute température, se décomposeront mutuellement, il se formera de l'eau et du soufre. Ainsi les résultats définitifs de l'opération seront du métal, du soufre et de l'hydrogène sulfuré non décomposé, si toutefois le métal n'est pas par lui-même capable de décomposer l'eau; dans ce dernier cas il restera l'oxide qui se forme quand le métal est chauffé au milieu de la vapeur d'eau. D'après cela, la vapeur d'eau pourrait être un désulfurant très puissant, si les sulfures la décomposaient avec une certaine énergie; car la désulfuration, dans beaucoup de cas, aurait lieu à la fois par les deux élémens de l'eau, par l'oxigène et par l'hydrogène.

Quand le sulfure est mélangé de charbon, l'action est différente; en effet, une grande partie de la vapeur d'eau est alors décomposée par le charbon, il se forme de l'oxide de carbone qui n'a pas d'action sur les sulfures, et de l'hydrogène qui enlève bien le soufre à un certain nombre d'entre eux, comme M. H. Rose l'a fait voir, mais très difficilement, et beaucoup plus lentement que ne le ferait l'oxigène. Le reste de la vapeur d'eau non décomposée peut agir sur le sulfure, il se forme encore de l'hydrogène sulfuré; mais il ne se produira plus d'oxide, à cause de la présence du charbon; par suite il n'y aura pas de soufre enlevé par voie de réaction. Ainsi, sous ce rapport, la désulfuration sera retardée. L'addition du charbon ne peut donc pas rendre applicable le procédé de désulfuration par la vapeur d'eau, s'il ne l'est pas déjà par lui-même; elle ne sera utile qu'à la fin, pour réduire le métal, si ce dernier, après le départ du soufre, est passé à l'état d'oxide.

Si l'on fait arriver sur le sulfure chauffé un mélange d'air et de vapeur d'eau, il est facile de voir ce qui devra se passer. Comme l'air et la vapeur d'eau sont tout-à-fait sans action l'un sur l'autre, il est évident qu'ils ne pourront agir que chacun pour soi : ainsi l'air opérera le grillage comme à l'ordinaire, par l'oxigène qu'il contient, et la vapeur d'eau agira de son côté comme nous l'avons dit tout à l'heure. Il se formera encore, dans ce cas, de l'acide sulfureux et de l'hydrogène sulfuré qui réagiront l'un sur l'autre; il se formera de l'eau, du soufre, et il restera une certaine quantité du gaz en excès; quant au métal, il passera à l'état d'oxide. Dans aucun cas, je ne conçois pas comment la présence de l'air pourrait exalter l'action de la vapeur d'eau sur le sulfure ou réciproquement.

La question se trouve donc réduite, sous le point de vue métallurgique, à examiner l'action de la vapeur d'eau seule sur les sulfures métalliques; mais pour rendre les expériences applicables en grand, il fallait nécessairement les faire à une température à peu près égale à celle que l'on produit dans les fourneaux ordinaires de grillage. Cette température est toujours inférieure à celle qui détermine la fusion du sulfure; car il est important que le sulfure ne s'agglomère pas, afin que l'ouvrier puisse le brasser facilement et ramener successivement toutes les parties au contact de l'air. On peut admettre que cette température est à peu près celle que l'on produit dans les fourneaux ordinairement employés pour les analyses organiques : c'est en effet dans ces fourneaux que je chauffais les tubes en verre vert qui m'ont servi pour mes expériences.

Sulfure de cuivre.

Du sulfure de cuivre a été chauffé dans un tube en verre vert, au milieu du courant de vapeur d'eau ; il s'est dégagé un peu d'hydrogène sulfuré, et la liqueur est devenue laiteuse ; au bout de deux heures on a arrêté l'expérience. Le sulfure de cuivre s'était fondu dans le tube, on voyait à sa surface çà et là un peu de cuivre métallique, mais l'attaque n'avait été qu'extrêmement faible : ainsi, à la chaleur rouge, la vapeur d'eau n'exerce qu'une action très faible sur le sulfure de cuivre.

Le même sulfure a été ensuite chauffé au milieu de la vapeur d'eau, dans un tube de porcelaine que l'on a porté à une forte chaleur blanche ; la décomposition s'est faite alors avec énergie, il s'est dégagé une grande quantité de gaz inflammable, dont une partie seulement était absorbable par la potasse. Le gaz non absorbable a été reconnu pour être de l'hydrogène tout-à-fait pur, en même temps il s'est condensé dans le tube des gouttelettes de soufre. Au bout de sept heures le dégagement de gaz a cessé ; le tube ayant été cassé, on a reconnu que le sulfure de cuivre était passé entièrement à l'état de cuivre métallique, qui formait un petit lingot bien fondu et très brillant.

Le dégagement très abondant de gaz hydrogène que l'on a obtenu dans cette expérience, a droit de surprendre ; il ne pouvait évidemment provenir que de la décomposition de l'hydrogène sulfuré par la chaleur. On admet en effet, qu'en faisant passer ce gaz à travers un tube fortement chauffé, il y a une décomposition

partielle. J'ai répété moi-même l'expérience, et j'ai reconnu qu'à la chaleur blanche la proportion de gaz qui se décompose en ses élémens est encore assez faible; la présence de la vapeur d'eau ne favorise pas d'ailleurs cette décomposition. Si donc, dans l'expérience en question, il se produit une si grande quantité de gaz hydrogène, cela ne peut tenir qu'à ce que l'hydrogène sulfuré se décompose beaucoup plus facilement en ses élémens par la chaleur seule, quand il est à l'état naissant, que quand il a déjà pris l'état gazeux.

Sulfure de fer.

Le sulfure de fer sur lequel j'ai opéré, a été obtenu en fondant à une haute température, dans un creuset brasqué, du sulfure de fer préparé, en plongeant une barre de fer chauffée au blanc dans du soufre fondu.

Ce sulfure, chauffé dans un tube en verre, a décomposé la vapeur d'eau avec beaucoup plus d'énergie que le sulfure de cuivre, en dégageant une grande quantité de gaz hydrogène. Cependant, au bout de trois heures, en opérant sur quatre grammes de sulfure, on n'avait encore enlevé que la moitié du soufre. La matière était devenue noire, en partie attirable à l'aimant.

Il faut conclure de là que le sulfure de fer décompose l'eau plus facilement que le sulfure de cuivre, qu'il se forme de l'oxide de fer magnétique, et qu'il se dégage un mélange de gaz hydrogène sulfuré et de gaz hydrogène. Le gaz hydrogène provient, dans cette expérience, de la décomposition de l'eau par le protoxide

de fer qui se produit dans la première période de la réaction.

Sulfure de zinc.

De la blende, ou sulfure de zinc naturel, a été chauffée dans le tube de verre, au milieu d'un courant de vapeur d'eau ; il s'est dégagé une petite quantité d'hydrogène sulfuré, et la matière avait à peine changé d'aspect au bout de deux heures qu'avait duré l'opération.

Dans le tube de porcelaine, à une forte chaleur, la décomposition s'est faite beaucoup plus facilement ; il s'est condensé dans la partie antérieure du tube des petites houppes soyeuses d'oxide de zinc, et la blende avait été presque entièrement désulfurée.

Sulfure de cadmium.

Le sulfure de cadmium s'est comporté exactement de la même manière que le sulfure de zinc.

Sulfure de nickel.

Trois grammes de sulfure de nickel, chauffés pendant deux heures dans le tube de verre, au milieu du courant de vapeur d'eau, n'ont perdu que la $\frac{1}{15}$ partie de leur soufre. Ainsi le sulfure de nickel est encore moins attaquable par la vapeur d'eau que le sulfure de fer.

Sulfure de cobalt.

Le sulfure de cobalt a encore été moins attaqué à la chaleur rouge que le sulfure de nickel.

Sulfure de manganèse.

Le protosulfure de manganèse, chauffé au rouge dans la vapeur d'eau, a donné un dégagement abondant de gaz hydrogène et de gaz hydrogène sulfuré; cependant, au bout de trois heures, les quatre grammes de sulfure sur lesquels on avait opéré renfermaient encore plus du tiers de leur soufre. La matière était devenue d'un jaune rougeâtre; il est évident qu'en prolongeant suffisamment l'opération, elle serait passée à l'état d'oxide rouge.

Sulfure de chrôme.

Du sulfure de chrôme chauffé pendant trois heures dans un tube de verre, a donné un dégagement assez abondant d'hydrogène sulfuré, et après l'opération, les paillettes de sulfure étaient recouvertes d'oxide vert de chrôme qui s'était formé. Le sulfure n'avait abandonné que la cinquième partie environ de son soufre.

Sulfure de plomb.

Du sulfure de plomb naturel, ou galène, a été maintenu pendant trois heures au milieu du courant de vapeur d'eau, dans un tube de verre vert. La décomposition a été à peine sensible au rouge sombre; en chauffant davantage, il s'est dégagé de l'hydrogène sulfuré, et l'eau de la cuve est devenue laiteuse. Après l'opération, le sulfure de plomb n'était pas fondu dans le tube, il s'était un peu aggloméré, mais il avait peu changé d'aspect; seulement on remarquait à sa surface une très légère pellicule de plomb métallique, qui devenait sur-

tout très apparente quand on broyait la matière dans un mortier. La partie antérieure du tube était toute tapissée de petits cristaux cubiques, très brillans, de galène qui avait été volatilisée et entraînée par le courant de vapeur d'eau. Il faut conclure de là qu'à une température inférieure à celle de la fusion complète de la galène, la vapeur d'eau n'a qu'une action très faible sur cette substance, qu'une très petite quantité d'eau est décomposée ; son hydrogène se combine avec le soufre, forme de l'hydrogène sulfuré, et son oxigène se combine avec le plomb ; mais l'oxide de plomb, à mesure qu'il se produit, réagit sur le sulfure non décomposé ; il se forme du plomb métallique et de l'acide sulfureux, qui à son tour réagit nécessairement sur l'hydrogène sulfuré, et produit ce dépôt de soufre qui rend laiteuse l'eau de la cuve.

Cette expérience se trouve d'accord avec celle de M. Jordan, qui n'a également obtenu qu'une très petite quantité de plomb métallique, même en opérant à une température plus élevée.

Sulfure de bismuth.

Le sulfure de bismuth se comporte de la même manière que le sulfure de plomb ; après l'opération, on aperçoit çà et là, à la surface du sulfure, de petites gouttelettes très brillantes de métal fondu.

Sulfure de mercure.

Le cinabre volatilisé, au milieu du courant de vapeur d'eau, a décomposé celle-ci avec assez d'énergie ; il s'est dégagé beaucoup d'hydrogène sulfuré, et la ma-

tière volatilisée était devenue noire. On voyait à la loupe qu'elle renfermait une grande quantité de globules de mercure. Chauffée dans un tube de verre fermé par un bout, elle n'a pas donné d'odeur d'acide sulfureux ; ainsi elle ne renfermait pas d'oxide. Le cinabre décompose donc la vapeur d'eau avec assez d'énergie, et les produits de la décomposition sont semblables à ceux que donne la galène.

Sulfure d'argent.

Le sulfure d'argent a décomposé également la vapeur d'eau dans les mêmes circonstances, avec autant d'énergie à peu près que la galène ; le dégagement d'hydrogène sulfuré a été très notable, et après l'opération le sulfure d'argent qui s'était fondu dans le tube était recouvert à sa surface d'argent métallique.

Sulfure d'antimoine.

Du sulfure d'antimoine naturel chauffé au milieu du courant de vapeur d'eau, a donné un dégagement abondant d'hydrogène sulfuré, en même temps il s'est condensé dans le récipient une grande quantité d'une matière d'un jaune orangé ressemblant beaucoup au sulfure d'antimoine obtenu par voie humide. Cette matière, fondue dans un tube fermé par un bout, paraissait très homogène et prenait une texture cristalline en refroidissant. Cette matière soumise à l'analyse a donné 17,94 de soufre. On déduit de là pour sa composition :

$\overset{'''}{\underline{Sb}}$	Soufre............	17,94	65,88
	Antimoine.........	47,94	
$\overset{\cdots}{\underline{Sb}}$	Oxide d'antimoine..	34,12	34,12
			100

L'oxisulfure d'antimoine formé de 1 at. oxide et 2 at. sulfure est composé de :

Sulfure d'antimoine.......	66,7
Oxide d'antimoine........	33,3
	100,0

Le tube dans lequel l'opération avait été faite ayant été cassé, on a vu que le sulfure d'antimoine s'était fondu, qu'il était bordé tout autour de la matière jaune orangée fondue et dans la partie antérieure du tube s'était condensée une grande quantité de sulfure d'antimoine volatilisé.

Le sulfure d'antimoine décompose donc la vapeur d'eau avec assez d'énergie, il se dégage de l'hydrogène sulfuré et il se forme un oxisulfure $\overset{\cdots}{\underline{Sb}}\ \overset{'''}{\underline{Sb}}^2$ qui se volatilise à mesure qu'il se produit. Au reste cet oxisulfure ne se forme que quand il y a un grand excès de sulfure d'antimoine en présence, car il décompose lui-même la vapeur d'eau à la chaleur rouge et passerait probablement ainsi complétement à l'état d'oxide.

Sulfure d'arsenic.

Le sulfure d'arsenic se comporte comme le sulfure d'antimoine, il décompose facilement la vapeur d'eau à la chaleur rouge, il produit également dans cette cir-

constance des oxisulfures, mais qui sont toujours mélangés d'une grande quantité de sulfure en excès, à cause de la grande volatilité de ce dernier.

Sulfure d'étain.

Le protosulfure d'étain chauffé dans le courant de vapeur d'eau, la décompose très facilement avec un dégagement très vif de gaz hydrogène sulfuré et de gaz hydrogène; au bout de deux heures le sulfure s'était changé complétement en acide stannique.

Sulfure de titane.

Le sulfure de titane s'est comporté exactement comme le protosulfure d'étain, seulement à une plus haute température dans le tube de porcelaine, il a donné également beaucoup de gaz hydrogène. Ce dégagement considérable de gaz hydrogène m'avait fait penser que le sulfure de titane ne correspondait pas à l'acide titanique, mais bien au protoxide de titane. Cependant l'analyse que j'ai faite de ce sulfure m'a conduit à la composition donnée par M. H. Rose. Le gaz hydrogène est encore évidemment dû ici à la décomposition du gaz hydrogène sulfuré par la chaleur seule.

Sulfures de tungstène et de molybdène.

Les sulfures de tungstène et de molybdène n'ont qu'une action très faible sur la vapeur d'eau à la chaleur rouge, ils la décomposent plus facilement à une température élevée.

Parmi les sulfures alcalins et ceux des terres alcalines, je n'ai essayé que le sulfure de baryum et le sulfure de potassium.

Sulfure de baryum.

8 gr. de protosulfure de baryum bien cristallisé, ont été chauffés à une forte chaleur au milieu d'un courant de vapeur d'eau dans un tube de porcelaine; il ne s'est pas dégagé de gaz hydrogène sulfuré, mais beaucoup de gaz hydrogène. Au bout de six heures, le dégagement de gaz n'avait pas encore cessé, la matière retirée du tube a été broyée, puis soumise à une seconde opération; au bout de quatre heures, le dégagement de gaz avait complétement cessé. Le protosulfure de baryum s'était changé en une matière blanche insoluble dans l'eau, qui n'a pas augmenté de poids par le grillage à l'air après addition d'acide nitrique. Le protosulfure de baryum se change donc en sulfate de baryte à la chaleur rouge au milieu du courant de vapeur d'eau. Il en est probablement de même des sulfures de strontium et de calcium.

Sulfure de potassium.

J'ai cherché à préparer le protosulfure de potassium par le procédé que l'on indique ordinairement et qui consiste à chauffer le sulfate de potasse, dans un tube de verre ou de porcelaine, au milieu d'un courant de gaz hydrogène, à une chaleur d'un rouge sombre. Il est fort difficile d'obtenir par ce moyen du sulfure pur, car le composé étant très fusible attaque, à mesure qu'il se forme, le verre ou la porcelaine, et il se dégage une grande quantité d'hydrogène sulfuré; si l'on continue l'opération assez long-temps, tout le soufre est enlevé et la potasse est entièrement entrée en combinaison avec la silice du tube. Cette circonstance m'a empêché d'exami-

ner comment le sulfure de potassium se comporte avec la vapeur d'eau ; mais il est très probable qu'il se changerait en sulfate de potasse si on le chauffait dans des vases qu'il ne puisse pas attaquer.

En résumant ce qui précède, il est facile de se rendre compte de ce qui se passe quand on fait agir la vapeur d'eau à une haute température sur les sulfures métalliques.

Les sulfures des métaux de la première section n'abandonnent pas de soufre dans cette circonstance ; ils décomposent l'eau, leurs deux élémens s'oxident et forment un sulfate neutre.

Les métaux de la seconde section paraissent ne pouvoir se combiner avec le soufre que quand on les chauffe à l'état métallique avec ce métalloïde ; il faut en excepter cependant le cérium et le manganèse qui se combinent avec le soufre dans les mêmes circonstances que les métaux de la 3e section. Leurs sulfures se comportent avec la vapeur d'eau de la même manière que les sulfures de ces derniers métaux.

Les sulfures des métaux de la troisième et de la quatrième section décomposent avec énergie la vapeur d'eau à la chaleur rouge avec dégagement de gaz hydrogène sulfuré ; il se dégage en outre du gaz hydrogène quand le protoxide du métal est lui-même susceptible de décomposer l'eau, et il reste l'oxide qui se produit lorsque le métal est chauffé seul au milieu du courant de vapeur d'eau. Quand le sulfure et l'oxide produit sont tous deux volatils, ils se combinent ensemble et forment un

oxi-sulfure; c'est ce qui arrive pour le sulfure d'antimoine.

Les sulfures des métaux de la cinquième et de la sixième section décomposent encore l'eau à la chaleur rouge, mais plus faiblement que ceux des sections précédentes; et pour obtenir une désulfuration complète, il faut une chaleur presque blanche. Il se dégage encore dans ce cas de l'hydrogène sulfuré, il se forme de l'oxide; mais ce dernier réagit immédiatement sur le sulfure non décomposé, du métal est mis à nu et une nouvelle quantité de soufre est enlevée à l'état d'acide sulfureux. Cet acide réagit à son tour sur l'hydrogène sulfuré, le décompose en partie et forme du soufre et de l'eau. Les résultats de l'opération sont donc du métal, du soufre, de l'eau et de l'hydrogène sulfuré non décomposé.

Quant à l'emploi de la vapeur d'eau dans les arts métallurgiques pour opérer le grillage des sulfures, les expériences précédentes prouvent suffisamment, il me semble, qu'il n'y a rien à en attendre sous ce rapport. L'air atmosphérique est un agent de désulfuration beaucoup plus énergique, comme on pouvait à la rigueur le prévoir à priori.

Sur le Sulfate anhydre d'Ammoniaque;

PAR M. HENRI ROSE.

Dans un mémoire précédent (1), j'ai montré que l'ammoniaque sèche est absorbée par beaucoup de substances, et qu'elle forme des combinaisons dans lesquelles elle se comporte d'une tout autre manière que dans les sels hydratés qu'elle donne avec les oxacides. J'ai démontré qu'elle se combine avec beaucoup de sels anhydres, avec des chlorures et des oxacides. J'ai décrit en détail les combinaisons de la première espèce. Dans un mémoire suivant (2), j'ai décrit plusieurs autres combinaisons de chlorures volatils avec l'ammoniaque, j'ai comparé ces combinaisons à celles des mêmes chlorures avec l'hydrogène phosphoré. Quant aux combinaisons des oxacides anhydres avec l'ammoniaque sèche, dont j'ai préparé plusieurs, je me propose de décrire seulement la combinaison de l'ammoniaque avec l'acide sulfurique anhydre.

Le sulfate d'ammoniaque nous présente deux modifications isomériques, qui sont tout aussi remarquables, et peut-être plus remarquables, que celles de l'acide phosphorique. On ne connaît que la combinaison de l'acide sulfurique avec l'ammoniaque qui contient aussi de l'eau;

---

(1) *Poggendorff's Annalen des Physik und Chemie*, XX, 147.
(2) *Ibid.*, XXIV, p. 109.

et d'ailleurs nous ne connaissons en général les combinaisons des oxacides avec l'ammoniaque qu'à l'état d'hydrates. Cependant l'acide sulfurique anhydre se combine également avec l'ammoniaque; et bien que superficiellement examinée, cette combinaison offre une grande ressemblance avec le sulfate d'ammoniaque ordinaire; elle en diffère néanmoins essentiellement sous plusieurs rapports.

On prépare aisément le sulfate d'ammoniaque anhydre en faisant passer le gaz ammoniaque sec dans un vase contenant de l'acide sulfurique solide anhydre.

Cependant pour obtenir un produit dont la composition soit toujours la même, il faut observer plusieurs précautions. On introduit d'abord la vapeur d'acide sulfurique anhydre dans un vase à large ouverture, qu'on refroidit en l'entourant de glace ou de neige pour que l'acide s'attache aux parois refroidies, et l'on évite qu'il ne s'entasse en tournant le vase ou en l'entourant bien également de glace. On doit éviter avec soin que l'acide ne s'attache en trop grande quantité en un point. Immédiatement après, on amène lentement, dans ce vase, le gaz ammoniaque séché soigneusement par la potasse, après avoir entouré le vase d'un mélange réfrigérant. Le léger enduit d'acide sulfurique anhydre se combine de suite pour former le sulfate d'ammoniaque anhydre, et il en résulte un dégagement de chaleur très considérable si l'on introduit précipitamment le gaz et que le vase ne soit pas bien refroidi. Mais le sel formé enveloppe l'acide là où il forme une couche trop épaisse, de telle manière que l'ammoniaque ne peut le pénétrer. On n'obtiendrait pas une combinaison entièrement neutre quand même

ou chercherait à renouveler la surface en remuant la masse. Il se forme alors un sulfate acide d'ammoniaque anhydre, en morceaux luisans comme du verre, et ressemblant à la gomme arabique blanche. Quand il est couvert d'une croûte de sulfate d'ammoniaque neutre et anhydre, on peut le conserver plus d'un an dans un flacon rempli de gaz ammoniaque sans qu'il perde ses propriétés acides.

Il faut le broyer très-fin, aussi promptement que possible, dans un mortier d'agathe, faire passer du gaz ammoniaque sec dessus et le bien remuer de temps en temps. Quand on ne se dépêche pas assez, la poudre absorbe l'humidité, et quand elle n'est pas broyée assez fin, elle contient toujours du sulfate acide, malgré qu'on l'ait traité par le gaz ammoniaque.

D'après cela, il vaut mieux mettre la poudre légère du sel neutre qui s'est formé par l'action [illegible] de l'acide dans un verre et à part des morceaux [illegible] qui contiennent de sel acide, et qu'on ne parvient que difficilement à retirer du vase où il s'est formé, parce qu'il y est fortement attaché aux parois.

Le sulfate neutre d'ammoniaque anhydre forme une poudre blanche et légère. Il ne s'altère pas au contact de l'air atmosphérique, quand il ne contient point de sel acide; il ne devient pas humide et ne se décompose pas. Mais quand il contient du sel acide, alors, en peu de temps, il devient un peu humide; si la proportion de sel acide est considérable, la poudre tombe en déliquescence. Elle se dissout facilement dans l'eau froide. Cette dissolution s'est trouvée neutre ou même légèrement alcaline, ce qui provient de ce que j'avais l'habitude de conserver le

sel dans des vases remplis de gaz ammoniaque. Quand elle contient un peu de sel acide, alors la dissolution a une réaction faiblement acide. Quand elle en contient une quantité considérable, on remarque un léger bruissement lorsqu'on verse de l'eau dessus. La saveur de la combinaison neutre en dissolution est amère comme celle du sulfate d'ammoniaque hydraté ordinaire.

Le sulfate d'ammoniaque anhydre est insoluble dans l'alcool, ainsi que le sulfate hydraté; même après l'y avoir laissé long-temps, j'ai trouvé qu'il n'était pas changé. Quand on le distille avec de l'alcool, le produit contient tant soit peu d'ammoniaque. La dissolution du sel neutre dans l'eau dégage de l'ammoniaque, même à froid, quand on y ajoute une solution de potasse ou de la chaux. De même, une dissolution de carbonate de potasse produit à froid une odeur d'ammoniaque, ainsi qu'avec le sulfate d'ammoniaque hydraté ordinaire.

Si, au contraire, on broie ce sel sec avec du carbonate sec de baryte ou de chaux, cette odeur ne se produit pas, comme dans le sel hydraté; elle ne se produit que quand le mélange est humecté d'eau. Quand on verse de l'acide sulfurique concentré sur ce sel, il ne répand pas l'odeur d'acide sulfureux. Chauffé modérément avec un excès d'acide sulfurique concentré, il se dissout, mais difficilement: il s'en sépare de nouveau par le refroidissement. Il diffère, sous ce rapport, du sulfate d'ammoniaque hydraté qui se dissout beaucoup plus facilement à chaud, dans l'acide sulfurique concentré, et ne s'en sépare pas par le refroidissement.

La chaleur lui fait éprouver à peu près les mêmes altérations qu'au sulfate d'ammoniaque ordinaire. Le sel

se fond en un liquide clair qui se solidifie en se refroidissant, et constitue un sulfate acide d'ammoniaque, quand il n'a pas été chauffé trop long-temps. Il se trouve de plus dans la cornue beaucoup d'acide sulfureux gazeux, et dans le col il se forme un sublimé qui consiste en sulfite et en sulfate d'ammoniaque. Dans le récipient, on trouve, outre l'ammoniaque gazeuse, du sulfite d'ammoniaque, sans traces d'acide sulfurique. Le sulfate d'ammoniaque cristallisé ordinaire donne de l'eau quand on le chauffe; à cela près, il présente les mêmes phénomènes que le sulfate anhydre.

Des phénomènes à peu près semblables se présentent encore quand on chauffe le sel dans une atmosphère d'hydrogène. Le récipient contient du sulfite d'ammoniaque, outre l'ammoniaque libre; j'ai trouvé dans le col de la cornue une petite quantité de sublimé jaunâtre de sulfite d'ammoniaque anhydre, et il restait dans l'appareil du sulfate acide et du sulfite d'ammoniaque. Le sulfate d'ammoniaque hydraté ordinaire, dans les mêmes circonstances, ne donne point de sublimé jaune, mais du reste il présente les mêmes phénomènes. Quand on chauffe le sel anhydre dans une même atmosphère de gaz ammoniaque sec, du sulfite d'ammoniaque seul se sublime dans le col et même dans l'appareil; il ne reste que du sulfite d'ammoniaque mêlé d'un peu de sulfate. La même chose a lieu pour le sulfate d'ammoniaque hydraté en cristaux.

0,629 gr. de sulfate anhydre assez pur furent dissous dans une petite quantité d'eau et mêlés avec 4,828 gr. d'oxide de plomb nouvellement calciné : il s'en dégagea une odeur d'ammoniaque. On y ajouta de l'acide nitri-

que et l'on fit évaporer jusqu'à siccité; la masse sèche fut ensuite chauffée au rouge. Elle pesait 5,273 gr. : le sel contenait donc 70,75 pour cent d'acide sulfurique. 1,333 gr. de ce sel furent dissous dans l'eau, et j'ajoutai à la dissolution de l'acide nitrique libre et une dissolution de nitrate de baryte : il se forma un précipité. Je laissai le tout s'évaporer à siccité, puis je chauffai au rouge la masse sèche.

Traitée par l'eau, elle laissa 2,699 gr. de sulfate de baryte, de sorte qu'il y avait 69,59 pour cent d'acide sulfurique.

1,280 gr. de sulfate moins pur, et dont la dissolution rougissait le papier de tournesol, furent mêlés avec du carbonate et du nitrate de potasse et un peu d'eau. Il s'en dégagea, même à froid, une odeur d'ammoniaque; le tout fut évaporé avec précaution à siccité, et la masse sèche fut fondue et puis dissoute dans l'eau. Cette dissolution fut acidulée par l'acide hydrochlorique et précipitée par du chlorure de baryum. J'obtins 2,730 de sulfate de baryte ; ce qui donne 73,30 pour cent d'acide sulfurique dans le sel anhydre, et prouve que la masse contenait du sulfate acide d'ammoniaque dont il serait très difficile d'éviter complétement la présence dans le sel neutre, comme il a déjà été dit plus haut.

1,443 gr. de sel anhydre, qui contenait en même temps de l'acide libre, furent mêlés avec du carbonate de potasse sans addition de nitrate; on versa de l'eau sur le mélange, on le fit évaporer à siccité et on le chauffa jusqu'au point de le fondre. Après avoir traité le produit comme le précédent, on trouva 3,100 gr. de sulfate

de baryte, qui répondent à 73,84 pour cent d'acide sulfurique dans le sel.

0,531 gr. sulfate d'ammoniaque anhydre par furent mêlés avec une grande quantité d'oxide de cuivre, et le mélange fut traité dans un appareil comme pour analyser les matières organiques par l'oxide de cuivre. Le tube renfermant le chlorure de calcium destiné à absorber la vapeur d'eau, augmenta de 0,247 gr. et il se forma 104 centimètres cubes de gaz azote (calculé à une température de 0° et 76 millimètres de pression). L'eau obtenue répond à 5,17 pour cent d'hydrogène et l'azote à 24,12 pour cent. Tous deux y sont dans la même proportion que dans l'ammoniaque.

Il résulte de ces expériences que ce sel contient en effet les élémens de l'acide sulfurique et de l'ammoniaque dans le rapport que le calcul indique pour une combinaison anhydre d'acide sulfurique et d'ammoniaque.

La quantité d'acide sulfurique était de 70,75 pour cent d'après l'analyse du sel pur, et celle de l'ammoniaque de 29,29 pour cent. Or, dans une combinaison neutre et anhydre d'acide sulfurique et d'ammoniaque, il y a :

70,03 acide sulfurique,
29,97 ammoniaque;

100 00

et comme il ne se dégage rien lors de la combinaison de l'acide sulfurique anhydre avec l'ammoniaque sèche, on peut présumer avec confiance que l'analyse est exacte.

Bien que le sulfate d'ammoniaque anhydre ressemble beaucoup au sel hydraté, sous le rapport de la solubilité dans l'eau et de l'action de l'alcool, des bases fortes et d'une température élevée, il en diffère néanmoins tellement sous d'autres rapports, qu'il ne pourrait même être classé parmi les sels, et qu'il forme un corps d'une espèce toute particulière.

En mettant dans une solution de cette combinaison anhydre une solution d'un sel de baryte, on obtient un précipité de sulfate de baryte, comme dans la solution de sulfate hydraté d'ammoniaque. Le précipité est très difficile à filtrer, et il augmente visiblement quand on le laisse en repos, surtout à chaud. Mais même en laissant la liqueur pendant long-temps en repos, et la chauffant toujours, on ne parvient pas à précipiter à beaucoup près la totalité de l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte, comme le montrent les expériences suivantes :

1,062 gr. de sel très pur, dont la solution ne rougissait point le papier de tournesol, furent mêlés avec une solution de chlorure de baryum. Après qu'on y eut ajouté un peu d'acide hydrochlorique et chauffé pendant long-temps à l'ébullition, elle donna 1,262 gr. de sulfate de baryte, qui ne représentent que 40,85 pour cent d'acide sulfurique dans la combinaison.

1,070 gr. de ce même sel furent dissous dans l'eau, puis acidulés par l'acide nitrique et précipités par une solution de nitrate de baryte. Le tout fut de même chauffé à l'ébullition pendant long-temps. J'obtins 1,299 gr. de sulfate de baryte, répondant à 41,73 pour cent d'acide sulfurique dans le sel.

1,057 gr. furent dissous dans l'eau froide et la disso-

lution mêlée à froid avec une solution de chlorure de baryum et un peu d'acide hydrochlorique. La liqueur ne put être filtrée immédiatement parce qu'elle était troublée aussitôt après la filtration par le sulfate de baryte qui s'y formait de nouveau. Je la laissai reposer durant dix-huit à vingt heures, ensuite je la filtrai.

Le sulfate de baryte fut lavé à l'eau froide; il pesait 0,797 gr., qui n'équivalent dans la combinaison qu'à 25,92 gr. pour cent d'acide sulfurique. La liqueur filtrée, qui était d'abord très claire, commença à se troubler après deux heures de repos. Je la mis avec l'eau de lavage dans un endroit modérément chaud où la température ne montait qu'à 30 ou 40° environ et la laissai se dessécher complétement, ce qui dura près de deux mois. Lorsque je versai alors de l'eau sur cette masse desséchée, il resta 0,859 gr. de sulfate de baryte non dissous, équivalant encore à 27,93 pour cent d'acide sulfurique. Le liquide qui en avait été séparé fut évaporé à siccité, puis la masse séchée fut chauffée au point d'entrer en fusion. On y versa de l'eau et un peu d'acide hydrochlorique, après quoi il resta 0,450 gr. de sulfate de baryte non dissous, ce qui répond à 14,63 pour cent d'acide sulfurique.

De cette manière je parvins finalement à obtenir 68,47 pour cent, la presque totalité de l'acide sulfurique. On n'obtient la totalité de l'acide sulfurique en combinaison avec la baryte que lorsque, dans la décomposition, on volatilise complétement le sel ammoniacal formé, ce qu'on ne peut faire qu'en chauffant au rouge. Quand on ne fait rougir que légèrement, la décomposition est incomplète.

Je mis 0,861 gr. de cette combinaison avec une solution concentrée de carbonate de potasse; j'évaporai le tout à siccité dans un grand vase de platine, et chauffai la matière sèche jusqu'à ce qu'une petite partie du fond du vase fût très légèrement rouge. J'ai ensuite dissous la matière dans l'eau; la dissolution a été acidulée par l'acide hydrochlorique et précipitée par une solution de chlorure de baryum. J'obtins 1,288 gr. de sulfate de baryte, équivalant à 51,42 pour cent d'acide sulfurique.

La liqueur claire et filtrée se troubla par l'ébullition. Elle fut évaporée à siccité et ensuite fondue. La masse dissoute dans de l'eau et acidulée par l'acide hydrochlorique laissa encore 0,388 gr. de sulfate de baryte non dissous, ce qui équivaut à 15,48 pour cent d'acide sulfurique, de sorte qu'en tout j'en avais obtenu 67 pour cent.

On voit par ces expériences qu'on ne peut obtenir la totalité de l'acide sulfurique contenu dans le sulfate d'ammoniaque anhydre qu'en décomposant complétement ce sel, et que, dans la dissolution de ce sel dans l'eau, l'acide existe dans un état qu'on peut appeler isomérique de l'état dans lequel l'acide sulfurique existe dans la dissolution du sulfate d'ammoniaque hydraté ordinaire.

La dissolution du sulfate anhydre d'ammoniaque présente des phénomènes bien plus remarquables encore avec les dissolutions des sels de strontiane et de chaux. Si, dans une solution concentrée du sel anhydre, on ajoute une solution concentrée de chlorure de strontium, il ne se produit point de précipité; la solution reste complétement claire. Pour en faire la comparaison, on

a dissous une même quantité de sulfate d'ammoniaque hydraté ordinaire, qui contient moins d'acide sulfurique, dans une même quantité d'eau, et l'on a ajouté une même quantité de chlorure de strontium en solution. A l'instant, il se forma un précipité abondant de sulfate de strontiane. La solution du sel anhydre resta claire pendant huit jours après l'addition du chlorure de strontium. Elle donna ensuite une quantité presque impondérable de sulfate de strontiane. Alors on la chauffa; elle commença aussitôt à se troubler. Après l'évaporation à siccité, la masse ayant été chauffée jusqu'à ce que tout l'hydrochlorate d'ammoniaque fût volatilisé, puis dissoute dans un peu d'eau avec de l'acide hydrochlorique, il resta du sulfate de strontiane insoluble : on le lava à l'esprit de vin, et la quantité de sulfate répondait à la proportion d'acide sulfurique existant dans le sel employé. Une solution de chlorure de strontium est ainsi très propre pour distinguer, dans une liqueur, le sulfate anhydre d'ammoniaque du sulfate hydraté ordinaire.

Une solution de sulfate anhydre peut être chauffée à l'ébullition, sans qu'il en résulte un précipité par l'addition du sel de strontiane, pourvu qu'on l'ait d'abord laissé refroidir. J'ai d'ailleurs conservé la solution de cette combinaison anhydre pendant plus de trois ans sans qu'elle perdît la propriété de rester claire lorsqu'on la mêlait à froid avec le sel de strontiane. Mais quand la combinaison anhydre contient une trace d'acide sulfurique libre, il se forme un précipité de sulfate de strontiane à froid, dès qu'on ajoute un sel de strontiane.

Une solution de chlorure de calcium se comporta de

même dans une solution de sel anhydre. Tandis qu'un poids déterminé de sulfate d'ammoniaque hydraté ordinaire, dissous dans une quantité donnée d'eau, et traité par une quantité donnée de dissolution de chlorure de calcium, se troubla sur-le-champ, une solution d'une égale quantité de sel anhydre dans la même quantité d'eau et traitée par une même quantité de chlorure de calcium en solution, resta parfaitement claire; et au bout de huit jours on ne put y trouver la moindre trace de sulfate de chaux. Après ce temps, on la chauffa, et elle devint trouble. On l'évapora à siccité, et après en avoir séparé tout l'hydrochlorate d'ammoniaque et y avoir ajouté un peu d'acide hydrochlorique et une quantité suffisante d'alcool, j'obtins une quantité de sulfate de chaux qui contenait autant d'acide sulfurique que le calcul en indique dans le sel anhydre employé.

J'ai dissous cette combinaison anhydre dans aussi peu d'eau que possible et ajouté une solution saturée de chlorure de calcium. Il n'en résulta point de précipité. Quand j'y ajoutai de l'alcool très fort, il en résulta sur-le-champ un précipité, mais il n'était produit que par la combinaison anhydre non décomposée, qui est insoluble dans l'alcool. Je laissai le tout en repos pendant plusieurs semaines; alors, après que j'eus décanté la liqueur alcoolique, le précipité se dissolvit complétement dans une petite quantité d'eau.

Quand la combinaison anhydre contient de l'acide sulfurique libre, il en résulte, en ajoutant à la solution concentrée une solution concentrée de chlorure de calcium, un précipité de sulfate de chaux.

Une solution de 1,139 gr. de sel anhydre fut sa-

turée par une solution d'acétate de plomb, à laquelle on ajouta encore de l'acide acétique libre. Quoique les solutions fussent concentrées, elles restèrent très claires pendant quelques minutes; ce ne fut qu'après quelque temps qu'il commença à s'y former un précipité de sulfate de plomb.

Filtré après deux ou trois heures, le précipité pesait 0,829 gr., ce qui répond seulement à 19,24 pour cent d'acide sulfurique dans le sulfate employé. Mais la liqueur filtrée continuait à se troubler à froid, et le précipité augmentait quand on la chauffait.

Il n'y a pas que l'acide sulfurique, dans la solution du sulfate d'ammoniaque anhydre, qu'on ne puisse précipiter par les réactifs à la manière ordinaire; la proportion d'ammoniaque ne peut pas davantage être déterminée dans la combinaison par les procédés qui permettent d'ordinaire d'en constater exactement la quantité. 1,905 gr. de la combinaison furent dissous dans le moins d'eau possible; on y versa une solution alcoolique de chlorure de platine, puis on étendit le tout d'alcool concentré et d'un peu d'éther. Il se produisit un précipité de chlorure de platine et d'hydrochlorate d'ammoniaque. On filtra, et le précipité fut lavé à l'alcool concentré et un peu d'éther. Le précipité séché fut chauffé avec précaution jusqu'au rouge. Il donna 1,610 gr. de platine, ce qui ne répond qu'à 14,70 pour cent d'ammoniaque dans la combinaison, à peu près la moitié de l'ammoniaque qui y existe effectivement. La liqueur, séparée du sel double, fut évaporée avec précaution jusqu'à ce que l'alcool fût volatilisé et que l'acide sulfurique commençât aussi à se volatiliser. Le résidu fut mêlé avec

de l'hydrate de potasse. Il en résulta, déjà à froid, une forte odeur d'ammoniaque et il se précipita du noir de platine. L'expérience fut répétée avec 1,084 gr. de sulfate. Cette fois, j'obtins 1,076 gr. de platine, ce qui répond à 17,26 pour cent d'ammoniaque dans la combinaison.

Ainsi, dans une combinaison anhydre d'acide sulfurique et d'ammoniaque, ces élémens existent tous deux dans un état isomérique de l'état dans lequel ces substances existent dans les autres composés, et notamment dans le sulfate d'ammoniaque ordinaire, et quand on sépare ces deux corps, ils reprennent l'état dans lequel on peut en déterminer la quantité par les réactifs ordinaires. Par cela même, on ne réussit pas à porter l'acide sulfurique du sulfate d'ammoniaque anhydre sur d'autres bases en lui conservant ses modifications isomériques. Dès qu'il est séparé de l'ammoniaque, il ne diffère plus de l'acide sulfurique ordinaire. Je versai à froid de l'hydrate de chaux dans une dissolution de sulfate d'ammoniaque anhydre tant que la liqueur répandait une odeur d'ammoniaque. Cependant l'acide sulfurique de la partie du sel qui fut décomposée formait avec la chaux du sulfate de chaux ordinaire.

Je fis ensuite passer la vapeur d'acide sulfurique anhydre sur de l'oxide de plomb broyé très fin et de la chaux en poudre très fine, mais je ne pus réussir à faire combiner l'acide avec ces bases. La vapeur ne s'attacha qu'aux parties des parois du vase qui étaient le mieux refroidies, et, en ces endroits, lorsqu'il y avait une base, l'acide se déposait sur cette base sans se combiner avec elle.

L'acide sulfurique, dans sa combinaison anhydre avec l'ammoniaque, offre des propriétés particulières, et il ne présente plus ces propriétés lorsque la combinaison n'est pas neutre; cela résulte déjà des expériences ci-dessus, dans lesquelles la dissolution du sulfate anhydre qui contient de l'acide libre précipite les solutions de strontiane et de chaux.

Non seulement les bases puissantes à l'état de pureté, mais encore les sels des bases qui ont une grande affinité pour l'acide sulfurique, séparent à froid l'acide sulfurique de l'ammoniaque dans le sel anhydre. Il résulte des expériences ci-dessus que le carbonate de potasse dégage à froid de l'ammoniaque de la solution de sulfate anhydre; mais la totalité de l'acide sulfurique du sel ne se combine avec la potasse pour former le sulfate de potasse ordinaire que lorsque l'ammoniaque est complétement séparée de l'acide, et il résulte d'une expérience rapportée plus haut qu'on peut chauffer au rouge naissant un excès de carbonate de potasse avec le sel ammoniacal anhydre sans que la totalité de ce dernier soit décomposée.

Quand on mêle à froid la solution de sulfate anhydre avec une solution de chlorure de baryum, l'affinité de la baryte pour l'acide sulfurique est si forte qu'elle fait subir à l'acide une modification isomérique et le transforme en acide ordinaire, avec lequel elle se combine pour former du sulfate de baryte; mais cette transformation s'opère très lentement. On peut à la vérité l'accélérer par la chaleur, mais il est prouvé par une expérience citée plus haut que, même après avoir chauffé pendant des mois une petite quantité de mélange, la

combinaison n'était pas encore complétement décomposée, et qu'il faut, pour rendre la décomposition complète, une chaleur rouge, ou du moins une chaleur suffisante pour que toute l'ammoniaque se combine avec l'acide du sel de baryte et se volatilise.

La strontiane et la chaux ont moins d'affinité pour l'acide sulfurique que la baryte : aussi les solutions des sels de ces terres ne précipitent pas, ou presque pas, la solution du sulfate d'ammoniaque anhydre à froid. Il est nécessaire de la chauffer, tandis que la baryte agit à froid.

La tendance de l'ammoniaque à former le sel double de chlorure de platine et d'hydrochlorate d'ammoniaque est cause que ce sel double se produit dans une solution de sulfate d'ammoniaque anhydre lorsqu'on y ajoute du chlorure de platine. Mais il est tout aussi impossible de séparer toute l'ammoniaque du sulfate par le chlorure de platine, que de séparer tout l'acide sulfurique par une solution de baryte.

Il paraît que le sulfate d'ammoniaque anhydre ne peut être produit que de la manière que j'ai décrite plus haut. Il ne se produit pas quand on fait passer la vapeur de l'acide sulfurique anhydre dans une dissolution concentrée d'ammoniaque. Dans ce cas, il ne se forme que du sulfate d'ammoniaque dont les sels de baryte précipitent complétement l'acide sulfurique à froid.

Non seulement le sulfate anhydre dissous dans l'eau se conserve long-temps sans s'altérer, mais on peut l'y faire cristalliser sans que les cristaux deviennent hydratés. Il est tout naturel que ces cristaux aient une autre forme que celle du sulfate d' ammoniaque ordinaire,

mais je n'ai pu trouver de forme cristalline bien distincte à ceux que j'ai obtenus. Ils formaient des aiguilles et des écailles très différentes des cristaux de sel hydraté; celui-ci, dissous par petites portions dans l'eau et abandonné à une évaporation spontanée, se prend en partie en cristaux très nets et tombe en partie en efflorescence, ce qui n'arrive point pour le sel anhydre. J'ai tenté de faire cristalliser souvent la dissolution du sel anhydre, soit en la mettant avec de l'acide sulfurique sous le récipient de la machine pneumatique, soit en l'évaporant à une très douce chaleur, sans obtenir des cristaux distincts, comme ceux qu'on obtient de quantités beaucoup moindres du sel hydraté ordinaire.

La solution de la combinaison anhydre cristallisée ne donne du reste point de précipité par l'addition d'une solution de chlorure de strontium, et l'analyse d'une quantité suffisante de cette solution me donna la quantité d'acide sulfurique que contient le sel anhydre.

J'ai présenté jusqu'ici la solution du sulfate d'ammoniaque anhydre comme une modification isomérique du sulfate d'ammoniaque hydraté ordinaire : on peut néanmoins regarder la combinaison anhydre comme un corps de nature particulière, qui serait au sulfate d'ammoniaque ordinaire comme l'oxamide est à l'oxalate d'ammoniaque. Le sulfate anhydre d'ammoniaque est toutefois différent des amides par sa composition; car dans ceux-ci, l'azote et l'hydrogène sont dans un autre rapport que dans l'ammoniaque, et ils ne peuvent donner de l'ammoniaque qu'en s'appropriant l'hydrogène de l'eau absorbée; dans le sulfate anhydre d'ammoniaque, au contraire, l'azote et l'hydrogène sont dans le même rapport

que dans l'ammoniaque. Mais cette combinaison d'azote et d'hydrogène n'est pas l'ammoniaque alcaline, qui, à l'état anhydre, ne se combine qu'avec les hydracides, et ne se combine avec les oxacides qu'à l'état d'hydrate en formant peut-être alors, d'après une hypothèse très plausible de Berzélius, de l'oxide d'ammonium, ($\dot{\underline{N}}\,\underline{H}^4$).

Comme il serait possible que les substances qu'on appelle amides, continssent de l'eau, on peut, tout comme Dumas regarde l'urée comme un amide de l'oxide de carbone, considérer aussi le sulfate anhydre d'ammoniaque comme un amide hydraté d'acide sulfureux, et exprimer sa composition par la formule $\ddot{S}\,\underline{N}\,\underline{H}^2 + \dot{\underline{H}}$, qui contient les mêmes atomes élémentaires que $\dddot{S} + \underline{N}\,H^3$. Je ne puis décider laquelle de ces manières de voir est la plus juste. Je crois néanmoins que l'examen des combinaisons d'autres oxacides avec l'ammoniaque anhydre, dont je m'occupe maintenant, conduira probablement à des résultats qui permettront de décider laquelle est la plus plausible.

On sait que l'acide sulfurique anhydre forme avec le soufre une combinaison bleue. J'ai fait quelques expériences sur l'action du gaz ammoniaque sur ce composé. L'acide sulfurique bleu que j'employais contenait un grand excès d'acide sulfurique anhydre; il se produisit une vive réaction avec le gaz ammoniaque, et, là où elle était la plus forte, la couleur bleue changeait en un beau rouge de carmin.

Comme la combinaison sèche était mêlée d'un grand

excès de sulfate anhydre d'ammoniaque, elle paraissait blanche avec des taches rougeâtres. Lorsque je la traitai par l'eau, il se dissolvit du sulfate anhydre d'ammoniaque et du sulfite d'ammoniaque, tandis que le soufre resta non dissous.

(*Annales de Poggendorf.*)

Sur le Sulfite anhydre d'Ammoniaque;

PAR HENRI ROSE.

La grande différence qui existe entre les propriétés du sulfate d'ammoniaque hydraté ordinaire, et le sulfate anhydre, m'a engagé à examiner les composés de plusieurs oxacides anhydres avec l'ammoniaque sèche. Parmi ces composés, le sulfite d'ammoniaque anhydre m'offrit les phénomènes les plus remarquables.

Ce sel a été mentionné pour la première fois par Döbereiner, qui, du reste, en dit seulement qu'il forme une masse dure et d'un brun clair, qui se convertit par la moindre quantité d'eau en sulfite d'ammoniaque incolore (1).

En mêlant les deux gaz, à l'état anhydre, je n'obtins jamais qu'une masse sale, d'un rouge jaunâtre, qui, lorsqu'il y avait un excès de gaz ammoniaque, et surtout par le refroidissement, s'attachait aux parois du vase en cristaux étoilés de couleur rouge.

(1) Schweigger, *Jahrbuch*, XVII, 120.

Les cristaux, alors même qu'on emploie un excès d'ammoniaque, ont la composition du sulfite d'ammoniaque neutre. Il ne se forme pas de sel basique ; car, quand on mêle un volume d'acide sulfureux gazeux, sur le mercure, avec un grand excès de gaz ammoniaque, deux volumes seulement de ce gaz sont absorbés, et même très souvent les deux volumes ne sont pas complétement absorbés, quoique les gaz soient laissés pendant long-temps en contact. Par contre, quand il y a un grand excès d'acide sulfureux, les deux gaz se combinent à volumes égaux, et forment une combinaison acide, comme il résulte des expériences suivantes :

1°	28 vol. d'ammon.	se combinent avec	26 v.	acide sulfur.	
2°	28	»	»	25,4	»
3°	19	»	»	18,5	»
4°	20,4	»	»	19,2	»
5°	17,6	»	»	15,6	»
6°	16,8	»	»	16,7	»

Exposée à l'air, la masse cristallisée devient blanche, par l'absorption de l'humidité, et elle finit par se liquéfier. Elle attire tellement l'humidité que, même dans un vase assez bien fermé par un bouchon de verre, elle devient blanche au bout de quelques jours. Je ne parvins à la conserver sans altération, et avec sa couleur primitive, qu'en mettant le goulot du vase dans du mercure, ou bien, en couvrant le bouchon d'un enduit résineux.

La masse se dissout très facilement dans l'eau, sans laisser de résidu. Ordinairement, la liqueur a d'abord une couleur jaune pâle, qui se perd toutefois d'elle-

même. La solution de cette substance, quand elle est nouvellement préparée, ne rougit point le papier de tournesol, quand on a employé un excès d'ammoniaque à la préparation. Elle le rougit néanmoins, lorsqu'elle a été conservée long-temps dans un vase clos. Toutefois, quand on la conserve pendant très long-temps (pendant quelques années) dans un bocal mal fermé, et qu'on la dissout dans l'eau, on y trouve du soufre insoluble.

La solution nouvellement préparée, paraît se comporter avec quelques réactifs, d'après un examen superficiel, comme une solution de sulfite hydraté d'ammoniaque ordinaire; cependant l'action sur elle de la plupart des réactifs est bien différente. La masse, tombée en déliquescence au contact de l'air, se comporte avec les réactifs de la même manière que la solution fraîchement préparée.

Si l'on ajoute de l'acide hydrochlorique à la solution du sel anhydre récemment préparée, on remarque, à un certain degré de concentration de la liqueur, une coloration rouge. Le liquide répand une forte odeur d'acide sulfureux, sans qu'il se dépose une trace de soufre, même après plusieurs jours de repos.

Cependant, si l'on fait bouillir la solution du sel anhydre après y avoir ajouté de l'acide hydrochlorique, il s'y forme bientôt un dépôt de soufre, il se dégage de l'acide sulfureux, et la solution se décompose comme si elle contenait un hyposulfite.

Les sels de baryte précipitent abondamment la liqueur surnageante : le précipité est insoluble dans l'eau et dans les acides, et consiste par conséquent en sulfate de baryte.

Quand on chauffe la solution de sulfite d'ammoniaque

anhydre avec de l'acide hydrochlorique, l'acide sulfureux se convertit en acide hyposulfureux, qui se décompose ensuite, à la manière ordinaire, en donnant la solution acide, et de l'acide sulfurique. Quand on traite à chaud la solution de sulfite d'ammoniaque hydraté ordinaire par l'acide hydrochlorique, on en sépare tout l'acide sulfureux, et l'on change le sel en hydrochlorate d'ammoniaque sans qu'il se dépose du soufre.

Cependant, si l'on fait bouillir la solution du sel anhydre fraîchement préparée, qu'on la laisse entièrement refroidir, et qu'on ajoute ensuite de l'acide hydrochlorique; alors il se dégage de suite de l'acide sulfureux, sans qu'il se dépose du soufre.

La solution, conservée long-temps en vase clos, présente à froid, avec l'acide hydrochlorique, les mêmes phénomènes que la solution récemment préparée offre à chaud. Dans ce cas, l'acide sulfureux s'est transformé spontanément en acide hyposulfureux et en acide sulfurique; l'acide hydrochlorique occasione, après quelques instans et à froid, un dépôt de soufre dans la solution; il produit une odeur d'acide sulfureux, comme dans la solution d'un hyposulfite, et on trouve de l'acide sulfurique dans la liqueur.

Cependant, si l'on a employé un excès d'acide sulfureux à la préparation, l'acide hydrochlorique ne produit qu'une odeur d'acide sulfureux, sans qu'il se dépose du soufre, même après une longue ébullition. La solution se comporte alors avec l'acide hydrochlorique comme le sulfite hydraté d'ammoniaque ordinaire. Avec tous les autres réactifs, elle se comporte comme les sels préparés avec un excès de gaz ammoniaque.

Quand on verse de l'acide sulfurique concentré dans une solution de sel anhydre fraîchement préparée et très étendue, il se produit seulement une odeur d'acide sulfureux, et point de dépôt de soufre. Par contre, quand on met de l'acide sulfurique concentré dans une solution plus concentrée et récemment préparée, il en résulte, après quelques instans, un dépôt de soufre, outre le dégagement d'acide sulfureux.

Dans la solution fraîchement préparée, l'acide sélénieux produit à froid, après quelque temps, un précipité rouge de cinabre, formé de sélénium réduit, précisément comme quand on mêle de l'acide sélénieux avec le sulfite d'ammoniaque hydraté ordinaire. Mais quand on a conservé la solution de sel anhydre pendant quelques semaines, et qu'on y ajoute de l'acide sélénieux, il ne s'en sépare qu'une trace de sélénium mêlé de soufre, comme il arrive quand une solution d'un hyposulfite est décomposée par l'acide sélénieux. La quantité de sélénium mêlé de soufre augmente par l'ébullition. Mais si l'on ajoute alors de l'acide hydrochlorique, il se produit un précipité abondant de sélénium mêlé de soufre, comme il se produit sous les mêmes influences, dans les solutions des hyposulfites alcalins.

Quand on ajoute à la solution du sel anhydre une dissolution de nitrate d'argent, on remarque tous les phénomènes que ce réactif produit dans les solutions des hyposulfites, et ils ne se produisent pas seulement dans les dissolutions du sel qui ont été long-temps conservées, mais même dans celles qui sont récemment préparées. Il se produit d'abord un précipité blanc, qui disparaît par l'agitation, quand on n'a ajouté que très peu

de nitrate d'argent à la solution. Si le précipité persiste, par suite d'une nouvelle addition de nitrate d'argent, il devient bientôt jaune, puis brun, et finalement, surtout si l'on fait bouillir, il devient noir, et consiste alors en sulfure d'argent. Il est à peine nécessaire de faire observer que la solution du sulfite hydraté d'ammoniaque ordinaire donne aussi, avec le nitrate d'argent, un précipité blanc qui se dissout facilement dans un excès de sulfite, mais que ce précipité se transforme en argent métallique, lorsqu'on l'abandonne à lui-même pendant longtemps, ce qui arrive d'ailleurs promptement si l'on fait bouillir; le métal forme souvent sur les parois du vase un enduit brillant d'un blanc d'argent; il ne contient point de soufre et ne ressemble pas à beaucoup près au précipité de sulfure d'argent que produit le sel d'argent dans la solution du sel anhydre.

La solution de perchlorure de mercure produit aussi, dans une solution du sulfite anhydre récemment préparée, des phénomènes pareils à ceux qu'elle produit dans les solutions des hyposulfites. Un excès de perchlorure de mercure produit un précipité blanc; par un excès de sulfite anhydre, il devient noir, et se convertit en sulfure de mercure (1). La solution du sulfite d'ammoniaque

(1) La manière dont Herschell expose l'action des hyposulfites sur le perchlorure et le nitrate de mercure n'est pas tout-à-fait exacte. D'après lui, le précipité qui se produit dans la dissolution du perchlorure contient du protochlorure de mercure, de l'hyposulfite de mercure et du soufre, et il se forme de l'acide sulfurique (*The Edinburgh Philosophical journal*, tome 1, page 28). L'hyposulfite de mercure n'y existe pas, ou n'y existe que dans les premiers momens. Quand on mêle une petite quantité d'une solution de perchlorure ou de ni-

hydraté ordinaire ne produit aucun changement dans une solution de perchlorure de mercure.

La solution du sulfite anhydre se comporte aussi tout autrement que la solution du sel hydraté, avec les sels de cuivre. A froid, une solution de sulfate de cuivre n'est pas précipitée par la première; quand on fait bouillir, il

---

trate de mercure avec un excès d'une solution d'hyposulfite, il se forme à la vérité un précipité blanc, mais qui devient de suite jaune, puis brun, et enfin noir avec le temps, ou très promptement quand on fait bouillir. S'il y a un grand excès d'hyposulfite, le précipité blanc se dissout de suite quand on agite le mélange. Le précipité noir est du sulfure de mercure, et le liquide qui surnage contient de l'acide sulfurique. Quand, au contraire, on mêle un grand excès d'une solution de perchlorure ou de nitrate de mercure avec une petite quantité d'hyposulfite en dissolution, à l'instant il se produit un précipité blanc qui reste long-temps en suspension dans la liqueur, et dont la couleur blanche ne change ni par le temps ni par l'ébullition. Ce précipité consiste en une combinaison insoluble de sulfure de mercure avec du perchlorure ou avec du nitrate de mercure, et la liqueur contient de l'acide sulfurique. Le précipité noir de sulfure de mercure redevient blanc quand on l'agite avec une solution de perchlorure ou de nitrate de mercure, parce que la même combinaison se forme alors; il se produit en général tous les phénomènes qui se présentent quand on traite une dissolution d'un sel ou de perchlorure de mercure, par l'hydrogène sulfuré ou par l'hydrosulfate d'ammoniaque (*Annalen der Physik und Chemie*, t. XIII, p. 19).

Une dissolution de protonitrate de mercure donne à l'instant un précipité de sulfure au minimum de sulfuration dans les dissolutions d'hyposulfites, soit qu'il y ait un excès de nitrate ou un excès d'hyposulfite; dans ces deux cas il existe de l'acide sulfurique dans la dissolution.

A la température de l'ébullition, les hyposulfites produisent dans les dissolutions des sels de cuivre ou de perchlorure de ce métal un précipité de sulfure de cuivre; la liqueur surnageante contient de l'acide sulfurique.

se produit de suite un précipité noir de sulfure de cuivre, comme avec un hyposulfite. On sait que, même à froid, une solution de sulfite d'ammoniaque hydraté ordinaire, produit dans une solution de sulfate de cuivre un précipité volumineux, brun.

Une solution de chlorure de baryum donne aussi, dans une solution récemment préparée de sel anhydre, un précipité blanc, insoluble dans l'eau et dans l'acide hydrochlorique, et qui consiste, par conséquent, en sulfate de baryte. Dans le liquide filtré, l'acide hydrochlorique produit un précipité de soufre, et un dégagement d'acide sulfureux, surtout quand on fait bouillir.

L'hydrate de potasse, dans une solution de sel anhydre récemment préparée, produit, même à froid, une odeur d'ammoniaque qui augmente beaucoup par l'ébullition; si on y ajoute un excès d'acide hydrochlorique pendant qu'elle est chaude, après quelque temps il se précipite du soufre, et il se dégage de l'acide sulfureux. Mais quand, après avoir laissé bouillir la solution de sel anhydre, récemment préparée et peu concentrée, avec un excès d'hydrate de potasse, jusqu'à ce qu'elle ne répande plus d'odeur d'ammoniaque, et l'avoir laissé refroidir entièrement, on y ajoute un excès d'acide hydrochlorique, il ne se produit plus alors que de l'acide sulfureux, et il ne se dépose point de soufre.

Il résulte de ces expériences, que l'acide sulfureux, dans le sel ammoniacal anhydre, diffère essentiellement de l'acide sulfureux dans le sel ammoniacal hydraté, aussi bien que de tous les autres sulfites, en ce que, dissous dans l'eau, il se décompose spontanément, à la longue ou très vite, quand on le traite par certains réactifs, et se

convertit en acide sulfurique et en acide hyposulfureux, ce qui n'a pas lieu pour l'acide sulfureux des sulfites ordinaires en dissolution. Cette décomposition n'est produite qu'à chaud, par l'acide hydrochlorique, elle est produite à froid par la dissolution du chlorure de baryum, ainsi que par les dissolutions salines des métaux qui n'ont pas une grande affinité pour l'oxigène.

Toutefois, ces sels métalliques ne produisent pas instantanément la transformation parfaite de l'acide sulfureux en acides sulfurique et hyposulfureux. J'ai analysé le sulfure d'argent que j'avais obtenu en faisant bouillir avec du nitrate d'argent la solution récemment préparée. J'y trouvai plus d'argent que dans le sulfure d'argent ordinaire; ce qui prouve que dans l'expérience une partie de l'acide sulfureux du sel anhydre n'était pas encore convertie en acides sulfurique et hyposulfurique, et qu'il avait, comme l'acide sulfureux ordinaire, précipité un peu d'argent métallique du nitrate, qui s'était mêlé avec le sulfure d'argent.

Il paraît que l'acide sulfureux seul, dans le sel anhydre, doit être considéré comme une modification isomérique de l'acide sulfureux ordinaire, et que ce n'est pas le sel anhydre tout entier dont la solution serait isomérique du sulfite d'ammoniaque hydraté. Cela paraît résulter de l'expérience relative à l'action de l'hydrate de potasse sur la solution du sel anhydre d'ammoniaque fraîchement préparée; car il est évident que l'acide sulfureux séparé de l'ammoniaque, se combine dans sa modification isomérique avec la potasse; et la solution du sel de potasse formé, pourvu qu'elle soit assez étendue, se comporte avec l'acide hydrochlorique, à froid

comme à chaud, de la même manière que le sel ammoniacal anhydre se comporte dans une solution récemment préparée.

Le sulfite anhydre d'ammoniaque n'est donc pas, à l'égard du sulfite hydraté, ce qu'est le sulfate anhydre d'ammoniaque à l'égard du sulfate hydraté ordinaire.

Cette différence se fait aussi remarquer sous d'autres rapports : le sulfite anhydre d'ammoniaque avec ses propriétés et sa composition peut être obtenu cristallisé de sa solution; mais quand on évapore la solution de sulfite d'ammoniaque anhydre dans le vide sec en évitant toute chaleur, on obtient un amas de cristaux qui consiste en un mélange de sulfate ordinaire et d'hyposulfite d'ammoniaque. Il est difficile de séparer les deux sels par cristallisation; cependant, quand on laisse cristalliser une quantité assez considérable de sel anhydre, on obtient des cristaux prismatiques de sulfate d'ammoniaque hydraté, très distincts, tandis que l'hyposulfite, plus soluble, reste dans la liqueur, et forme des anneaux dont il est impossible de distinguer la forme cristalline. Quand on sépare mécaniquement les cristaux de sulfate d'ammoniaque de l'hyposulfite, on peut parvenir à les obtenir assez purs pour que la solution de ces cristaux ne précipite pas un excès de solution de perchlorure de mercure, et qu'avec une dissolution d'oxide d'argent, elle ne produise, après bien du temps, qu'une teinte brune et point de précipité de sulfure d'argent. Les anneaux, au contraire, et l'eau-mère, présentent au plus haut degré les propriétés de l'hyposulfite. Quand on n'opère que sur de petites quantités, la séparation des cristaux des deux sels ne peut s'effectuer que très incomplétement.

Quand on décompose la solution du sel anhydre par un excès d'hydrate de potasse, et qu'ensuite on la fait évaporer à une faible chaleur, sans la faire bouillir, il se forme tout-à-coup, à un certain degré de concentration, une quantité assez considérable de poudre cristalline, qui, lavée à l'eau froide, consiste en sulfate de potasse mêlé d'un peu d'hyposulfite de potasse; en purifiant cette poudre cristalline par une nouvelle cristallisation, on peut en obtenir les cristaux de sulfate de potasse les plus beaux et les plus purs, sans aucune trace d'hyposulfite; celui-ci reste tout dans l'eau-mère. On obtient encore le même résultat quand on concentre dans le vide, au moyen de l'acide sulfurique, et sans l'intervention de la chaleur, la dissolution récemment préparée du sel ammoniacal anhydre, avec un excès de potasse. Dans ce cas, il se sépare également du sulfate de potasse à un certain degré de concentration, pendant que l'hyposulfite reste pour la plus grande partie dans la dissolution.

Puisque l'acide sulfureux du sel ammoniacal anhydre se transforme en acides sulfurique et hyposulfureux, il doit y avoir des quantités égales de soufre dans les acides sulfureux et hyposulfureux produits, ou bien, quand on décompose la dissolution saline par le nitrate d'argent, l'acide sulfurique produit doit contenir trois fois autant de soufre que le sulfure d'argent. Plusieurs analyses m'ont donné, pour le sulfure d'argent, des quantités de soufre sensiblement moindres; cela provient de ce que, comme je l'ai fait remarquer plus haut, une partie de l'acide sulfureux a précipité de l'argent à l'état métallique, et a passé ainsi à l'état d'acide sulfurique.

Puisque dans certaines manières de voir, on regarde l'acide hyposulfureux comme formé d'acide sulfureux et de soufre, et l'acide hyposulfurique comme un composé d'acide sulfureux et d'acide sulfurique, parce que ces acides donnent ces produits sous l'influence d'autres acides; on peut, par le même motif, regarder l'acide sulfureux du sulfite anhydre, à la différence de l'acide sulfureux ordinaire, comme formé des acides hyposulfureux et sulfurique, ou de soufre, d'acide sulfureux, et d'acide sulfurique.

Si l'on traite le sulfite anhydre d'ammoniaque par l'alcool concentré, il se produit des phénomènes dont l'examen m'occupe encore ; mais si l'on fait passer de l'ammoniaque sèche et de l'acide sulfureux dans l'alcool concentré, il s'y produit un sel insoluble, qui, dissous dans l'eau, se comporte exactement comme une dissolution de sulfite d'ammoniaque hydraté ordinaire.

D'après ces expériences, les combinaisons anhydres des acides sulfurique et sulfureux sont des corps d'une nature particulière, qui, bien qu'ils soient solubles dans l'eau, ne sont point transformés par ce liquide en sels ammoniacaux hydratés. On ne peut donc regarder l'ammoniaque de la dissolution du sulfate anhydre, ni celle de la dissolution récemment préparée du sulfite anhydre d'ammoniaque, comme semblable à l'ammoniaque des sels hydratés, ou comme un oxide d'ammonium (NH^4).

(*Annales de Poggendorf.*)

De la Masse du Fluide Électrique ;

PAR M. GEORGES AIMÉ.

Il n'y a pas de doute que les fluides impondérables ne soient soumis à la loi de réaction égale et contraire à l'action, et que le principe de la conservation du mouvement du centre de gravité, qui en est la conséquence, ne doive aussi s'observer dans leurs mouvemens comme dans celui de toutes les autres substances dont ils ne diffèrent que par leur extrême ténuité. Ainsi quand l'électricité s'échappe d'un mobile par un seul côté, ce corps doit reculer en sens contraire afin que le centre de gravité du système entier demeure en repos ; mais la quantité de mouvement qu'il prendra ne sera sensible qu'autant que celle de ce fluide impondérable le sera également, à raison de la grandeur de la vitesse, et malgré la petitesse de la masse.

L'expérience démontrant que le fluide électrique dans le vide ou sur les corps conducteurs s'écoule avec une vitesse très grande, on pouvait admettre que la quantité de mouvement produite par la sortie dans le vide d'une masse insensible d'électricité pourrait être rendue appréciable au moyen de la balance de torsion.

Je pris donc un récipient de machine pneumatique, traversé à sa partie supérieure par une tige en cuivre, j'y attachai dans l'intérieur un fil de laiton extrêmement mince auquel était suspendu un autre fil de laiton courbé en S et disposé de telle manière qu'en plaçant

la cloche sur la platine, le plan du fil en S se trouvait perpendiculaire à la verticale suivant laquelle l'autre fil était dirigé en vertu de son poids.

En mettant la partie extérieure de la tige de cuivre en communication avec une machine électrique, l'électricité passait dans l'intérieur du récipient, venait s'échapper par les pointes du fil en S, et produisait un mouvement de rotation. Un seul tour de roue suffisait pour produire un grand nombre de révolutions. M'étant ainsi assuré que l'appareil fonctionnait bien, je fis le vide, et après une dizaine de coups de piston, la rotation cessait d'avoir lieu lorsque je mettais la tige en communication avec la machine électrique en mouvement. Je m'aperçus que l'électricité ne s'échappait plus par les pointes, aussi je vernis alors les fils, en laissant toutefois les pointes intactes, et pour forcer le fluide à s'échapper dans la direction même des pointes, je plaçai dans l'intérieur de la cloche et en regard de ces pointes des lames de métal en communication avec le sol.

La rotation eut lieu alors, mais précisément en sens contraire à celui où elle avait eu lieu primitivement. Les deux pointes se précipitaient sur les lames métalliques dès que l'écoulement électrique avait lieu.

N'ayant pas obtenu le résultat que je désirais avec cette disposition, j'en adoptai une autre : Aux extrémités du fil en S je plaçai deux petits tubes capillaires, en supprimant toutefois les lames métalliques. L'électricité s'échappait alors en aigrettes lumineuses à travers ces tubes, retombait ensuite verticalement pour gagner le tube métallique aspirateur de la platine. En faisant le vide à quelques millimètres, la rotation cessait tout-à-fait.

Je crois donc pouvoir conclure de ces expériences, non pas que l'électricité n'a pas de masse, mais que cette masse ne peut être évaluée par les moyens les plus délicats que la physique ait à sa disposition.

L'air étant un fluide mauvais conducteur de l'électricité et le vide pouvant être assimilé à un fluide bon conducteur, je fus conduit à chercher si j'obtiendrais dans les liquides bons et mauvais conducteurs des effets analogues à ceux que j'avais obtenus dans l'air et dans le vide. A cet effet, je plongeai dans l'eau un tourniquet verni sur toute sa surface, à l'exclusion des pointes; mais je ne parvins pas à produire de rotation. Dans l'huile au contraire la rotation fut très rapide. Peut-être cette rotation pourrait-elle servir à distinguer les différentes huiles entre elles.

Pendant que je m'occupais de ces expériences, je remarquai un fait qui ne s'y rattache pas directement, mais qui me semble intéressant parce qu'il paraît expliquer un phénomène produit par les courans galvaniques. Aussi, je crois devoir l'exposer ici. Quand on place du mercure dans une coupelle, si l'on verse un acide sur ce mercure, et que l'on plonge dans le mercure le pôle d'une pile en activité, tandis que l'autre vient toucher seulement l'acide, il y a des mouvemens violens dans le mercure et dans l'acide. Pensant que cet effet provenait de la différence de conductibilité du mercure et de l'acide, j'essayai de reproduire le même phénomène avec deux liquides, l'un bon et l'autre mauvais conducteur. Je versai une goutte d'eau dans une capsule pleine d'huile, et en isolant cette capsule, je mis la goutte d'eau en communication avec une machine électrique ordinaire en mouvement. Dès que je

plongeais un fil métallique, que je tenais à la main, dans le bain d'huile, la goutte d'eau exécutait des mouvemens comparables à ceux du mercure dans l'expérience galvanique.

Le mercure pouvait remplacer l'eau; l'expérience avait également lieu d'une manière satisfaisante en l'agitant de façon à le réduire en globules imperceptibles à l'œil nu; un seul tour de roue suffisait pour les réunir en une seule masse.

Je suis donc porté, d'après ce qui précède, à penser que les mouvemens produits par la pile sont dus, en très grande partie, à la différence de conductibilité des deux corps en présence. Je dis en grande partie, car il est probable que l'action chimique de l'acide sur le mercure, action favorisée par le courant, y joue aussi son rôle.

Observations sur quelques Causes d'Erreur dans les Mesures des Tensions électriques, et Description d'un nouvel Électromètre;

PAR M. PELTIER.

Le professeur Belli de Milan a, dans ces derniers temps, fait quelques expériences pour connaître si les conducteurs isolés gardaient également l'une et l'autre électricité statique. Son Mémoire fort court (*Bibliothèque Italienne*, t. LXXXI) ne contient que les résultats qu'il a obtenus, sans indication des précautions qu'il a dû prendre pour rendre les chances de pertes égales; mais d'après les gravures en bois qui accompagnent cette note, on peut juger qu'il a opéré à l'air libre. Ces résultats

sont, que l'*électricité négative* se perd dans un temps environ moitié moindre que l'*électricité positive*.

Cette différence si tranchée, si elle était vraie, aurait lieu de surprendre, lorsqu'on pense que Coulomb, ce modèle des expérimentateurs, ne l'aurait point aperçue en poursuivant ses expériences si scrupuleusement exactes. Un de nos plus savans physiciens, M. Biot, s'est proposé autrefois la même question (*Physique mat.* t. II, 256), et il a trouvé qu'il y avait égalité de déperdition. Après de telles autorités, le doute pouvait être exprimé sans blesser le professeur Belli, et l'on pouvait croire qu'il y avait une cause d'erreur qu'il n'avait pas soupçonnée, et qui lui avait donné les résultats qu'il publiait. Ce professeur s'est servi d'un conducteur ordinaire, armé de l'électromètre de Henley, si peu propre aux expériences délicates et comparables. Mon peu de confiance dans cet instrument me l'a fait rejeter toutes les fois que j'ai voulu avoir des nombres précis. D'un autre côté, la balance de Coulomb a l'inconvénient de ne pas tenir en équilibre électrique les deux boules qui se sont partagé l'électricité expérimentée. Lorsque l'une des boules perd plus que l'autre, soit par ses propres aspérités ou par celles des corps voisins, soit par l'humidité de l'air et le mauvais isolement des supports qui en est la conséquence, soit enfin par toute autre cause accidentelle, il en résulte une inégalité d'action dont la résultante n'est plus l'expression des seules quantités répulsives : car aussitôt que l'inégalité de charge a lieu, l'action se complique de la répulsion des électricités semblables, et de l'attraction qu'opère le surcroît de l'une des boules sur l'électricité contraire de l'autre boule

qu'elle y développe par influence. Aussi, pour éviter toutes ces causes d'erreur, Coulomb prenait-il des précautions infinies pour s'assurer que pendant tout le temps de l'expérience, la déperdition totale était fort petite, et conséquemment leur différence plus petite encore. Cependant, lorsque l'expérience dure long-temps et pendant les temps humides, on ne peut négliger cette différence dans l'état électrique des boules qui en amène une considérable dans les résultats, comme nous le verrons tout à l'heure. D'un autre côté, il est beaucoup d'expériences dans lesquelles on se propose de mesurer l'addition ou la soustraction successives des forces électriques ; ce qui ne peut se faire avec un instrument dont les parties actives sont isolées l'une de l'autre. Laissant donc à la balance de Coulomb ce qu'elle a de rigoureusement exact, par la torsion du fil (1), j'ai fait, pour remplir les autres indications, un nouvel électromètre qu'on peut rendre aussi sensible qu'on le désire, et qui peut lutter avec les meilleurs électroscopes à feuilles d'or, ayant sur ces derniers l'avantage de l'étendue des mesures et leur exactitude. Avant d'en faire la description, je vais citer quelques expériences pour faire ressortir les erreurs que produit l'inégalité électrique des boules de la balance.

J'ai donné à la boule fixe une charge d'électricité positive qui, partagée avec la boule ou le disque mobile, a donné 17° de répulsion. J'ai continué de charger la boule fixe au moyen d'un plan d'épreuve, jusqu'à ce que la répulsion soit parvenue à 34°. Au moyen d'un fil

(1) J'ai fait une balance de Coulomb qui maintient l'équilibre électrique entre les deux plans.

de gomme-laque, j'ai conduit le disque mobile jusqu'au contact de la boule fixe ; le partage ayant eu lieu, je l'abandonnai à sa liberté ; la répulsion fut alors de 60°. Le seul partage du surplus électrique de la boule fixe a donc augmenté la répulsion de 26° ; c'est-à-dire, qu'une quantité électrique capable de produire une répulsion de 26°, entre 34° et 60° était tout-à-fait inaperçue, et entachait d'erreur le résultat observé. Dans une seconde série d'expériences, je donnai à la boule fixe une charge qui, étant partagée, donna une répulsion de 12°. Je maintins la boule mobile à cette distance par le moyen de la tige de gomme-laque, et je continuai à charger la boule fixe avec le plan d'épreuve, jusqu'à ce que l'attraction nouvelle l'emportant sur la répulsion primitive, le contact eût lieu : un nouveau partage se fit, et l'aiguille laissée libre fut repoussée à 100°.

Enfin, en chargeant successivement la boule mobile avec un plan d'épreuve, et en laissant libre l'aiguille mobile, j'eus le résultat suivant :

Nombre des charges portées sur la boule fixe.	Déviations produites.
1	12°
2	17°
3	21°
4	24°
5	26°
6	27°
7	28°
8	28°,5
16	31°
Maximum d'effet obtenu par le contact du bouton de la bouteille.........	55°

Je ramenai alors l'aiguille à 12°, au moyen du fil de gomme-laque ; l'attraction à cette distance l'emporta sur la répulsion, le contact eut lieu, et la répulsion qui en résulta fit dévier l'aiguille de 100°. Ces trois moyennes d'expériences doivent suffire pour constater l'erreur possible de cet instrument. Voici maintenant en peu de mots la description du nouvel électromètre que je crois utile de faire connaître, à cause de son exactitude et de l'étendue de ses indications.

Cet appareil a quelque chose du diagomètre de M. Rousseau ; c'est même cet instrument qui m'en donna l'idée première.

Sur un socle de 3 décimètres de diamètre, est collé un cadran en carton de 2 décimètres et gradué en 360°. Du centre du cadran, à 5 centimètres au dessus, et l'extrémité d'une tige de cuivre de 7 millimètres de section : cette tige, légèrement arquée, arrivée au dessus de zéro est repliée presqu'à angle droit, pénètre dans le socle dont elle est isolée par de la résine, elle s'y recourbe de nouveau pour en sortir latéralement ; puis à quelques centimètres se redrese verticalement pour recevoir des plateaux de Volta ou tout autre appareil. Sur l'extrémité intérieure de cette tige, au dessus même du centre du cadran, est soudée une petite plaque d'acier trempé, poli et tant soit peu concave.

Ce plan concave est destiné à recevoir le pivot d'une aiguille dont la matière et la forme varient suivant l'expérience que l'on a en vue. On maintient son équilibre par un petit contrepoids en gomme laque.

Si on a besoin d'une grande sensibilité, égale à celle des meilleurs électroscopes à feuilles d'or, il faut la faire

d'un fil de cuivre très fin, au centre duquel est soudé un pivot d'acier trempé terminé par une pointe la plus fine possible. On courbe ce fil de cuivre pour que la plus grande partie de sa longueur vienne se placer contre la tige et en recevoir une plus grande influence. Pour lui donner une direction, on place au centre, sur le pivot, un tout petit fil d'acier trempé, très faiblement aimanté, auquel on ne donne de magnétisme que la quantité rigoureuse pour ramener la grande aiguille près de la tige horizontale. Pour obtenir ce maximum de sensibilité, il faut bien se garder de faire en acier l'aiguille mobile, car si peu de magnétisme qu'on lui donnerait ou qu'elle prendrait, soit par sa position dans le méridien magnétique, soit par l'oxidation, elle agirait sur les particules de fer que contiennent tous les cuivres du commerce, et altérerait la grande sensibilité de cet instrument.

Le socle dont nous venons de parler est placé sur un second socle de 3 décimètres, auquel il est attaché au centre par une tige en cuivre, servant de pivot; ce second socle a également un cadran divisé dont l'index est fixé sous le zéro du premier cadran. A la tige formant pivot s'adapte à volonté, au dessus du cadran, une lame en cuivre de la longueur de l'aiguille mobile et placée à sa hauteur. A l'extrémité inférieure de ce pivot est vissé un levier horizontal au dessous des socles et les dépassant suffisamment pour pouvoir manœuvrer la lame intérieure ou armature mobile. Par ce moyen, on peut approcher aussi près que l'on veut de l'aiguille indicatrice et en augmenter considérablement la sensibilité. Le tout est couvert d'un cylindre dont le fond plat supérieur porte un autre cercle gradué, correspondant au

cercle inférieur, afin que le rayon visuel passant par les deux mêmes degrés, on ne puisse être induit en erreur par l'effet de la parallaxe.

Lorsqu'on veut mesurer de plus grandes tensions, on peut former l'aiguille mobile d'un fil d'acier trempé et aimanté, dont les dimensions et le magnétisme soient appropriés aux forces qu'on veut leur soumettre; dans ce cas, on peut négliger la faible attraction du cuivre, ou, si l'on veut en tenir compte, on recourbe l'aiguille d'acier à ses extrémités auxquelles on soude deux boules en cuivre qui seules doivent approcher de la grosse tige horizontale. On place l'appareil dans le méridien magnétique de manière à ce que l'aiguille mobile étant ramenée dans ce plan, elle touche légèrement cette tige. Tout étant ainsi disposé, on touche le bouton ou le plateau avec le corps chargé de l'électricité qu'on veut mesurer, et aussitôt l'aiguille s'écarte d'un certain nombre de degrés qu'on peut lire aisément sur le cadran. Plus les armatures seront rapprochées, plus la sensibilité sera grande. Cet instrument donne des résultats parfaitement comparables; la tige fixe et l'aiguille mobile placée dessus, toujours en contact métallique, se maintiennent infailliblement en équilibre d'électricité. Il est plusieurs autres modifications qu'on lui fait subir pour l'appliquer à toutes les expériences d'électricité statique, et que chacun peut imaginer.

En mesurant la tension électrique par l'éloignement de deux corps, on a ordinairement et dans les cas les plus simples deux choses qui concourent au résultat général, l'éloignement de ces corps, puis la résistance

provenant des forces qui tendent à les ramener l'un vers l'autre. Cette dernière varie avec le mode employé; elle augmente proportionnellement aux arcs avec le fil de torsion; et comme le sinus de l'arc si cette force est donnée par une aiguille aimantée. Des causes secondaires viennent troubler la régularité de ces lois dans beaucoup de cas; par exemple, dans les aiguilles faiblement aimantées, telles qu'il les faut pour cet instrument, le magnétisme de l'aiguille est sensiblement altéré par le magnétisme terrestre lorsqu'elle est déviée au delà de 45 à 50°. Il arrive même souvent qu'arrivée à 120° elle devient indifférente et ne peut plus ramener l'aiguille indicatrice. C'est pour éviter ce défaut et cette complication du phénomène que j'ai ajouté un second socle avec un cadran gradué. Lorsqu'on veut obtenir des mesures exactes, on retire d'abord l'armature qui agit à distance suivant des lois fort complexes, puis pour n'avoir pas à tenir compte de la résistance magnétique, on tourne le premier socle de telle manière que son index marque sur le second cadran le même degré que l'aiguille mobile marque sur le premier. Cette dernière est alors exactement dans sa ligne d'équilibre magnétique et ne laisse plus au résultat obtenu que la répulsion électrique comme cause unique. C'est aussi pour arriver à cette simplicité d'action que j'ai réduit à un rayon la tige et l'aiguille en action l'une sur l'autre. Elles formaient d'abord des diamètres entiers, mais j'eus bientôt occasion de voir que dans les déviations au delà de 30°, les forces répulsives de chacun des rayons compliquaient le résultat, et qu'il valait mieux n'en avoir qu'un, ce qui simplifierait l'instrument sans le rendre moins sensible, puisque la ré-

pulsion est en raison inverse de l'étendue des surfaces pour une quantité donnée d'électricité.

C'est avec cet instrument que j'ai répété les expériences sur les pertes électriques, et que j'ai pu me rendre compte de la diversité des effets. Si l'on expérimente à l'air libre, comme ce dernier est positif, et principalement dans les cabinets où sont les machines électriques qui se chargent et perdent dans l'air cette même électricité, il est évident que dans cette circonstance, les appareils chargés d'une électricité négative, effleurés constamment par un air positif, la perdront bien plus facilement que ceux qui posséderont l'électricité de même nature. L'agitation de l'air viendra encore en abréger la durée par son renouvellement continu. Mais si au lieu d'opérer à l'air libre, on abrite l'appareil d'une cage ; la différence est déjà diminuée de beaucoup, et même si on fait deux opérations de suite de même nature, on trouve une égalité presque complète en ne comparant que les secondes expériences entre elles. Pour prouver que la durée de l'écoulement tient à l'état de l'air ambiant, j'ai donné à l'air de la cage tantôt l'une, tantôt l'autre électricité. Pour cela, je n'ai eu qu'à suspendre à la partie supérieure de la cage, une aigrette en fil de cuivre qui communiquait au dehors par un fil conducteur. On place sur l'extrémité de ce conducteur l'armature extérieure d'une bouteille de Leyde, chargée d'électricité négative, et à mesure que le bouton perd son électricité positive dans l'air, l'armature perd son électricité négative en partie sous la cage, au moyen de l'aigrette qui y est suspendue, et donne ainsi une disposition négative à l'air qui y est enfermé, et qui n'est ni agité ni renouvelé. Si on touche

le bouton, la déperdition marchant plus vite, l'état négatif de l'air intérieur sera augmenté, et l'on peut ainsi, dans les temps secs, donner la primauté à l'une ou à l'autre électricité; c'est-à-dire, la rendre plus stable sur l'appareil. J'ai obtenu par ce moyen des différences doubles et même triples pour chacune d'elles, selon le moyen que j'employais, et la saturation électrique que je donnais à cet air.

Les résultats obtenus étant dépendans de l'état électrique du milieu ambiant, il est tout-à-fait inutile d'indiquer des nombres : leurs rapports ne tiennent ni à la nature de l'électricité employée, ni au métal qui la coerce lorsqu'on opère à cet état de tension. Pour trouver de la différence dans la coercition des métaux sur l'une ou l'autre électricité, il faut descendre aux très petites quantités, comme je l'ai prouvé dans une précédente communication. Les différences indiquées par le professeur Belli étant dépendantes de l'état actuel d'un élément étranger, ne peuvent avoir de valeur scientifique.

Explication des planches.

Figure Ire.

A A, socle en bois noirci avec rainure pour recevoir une cage.
B B, cadran en papier ou en carton collé sur le socle, divisé en 360°.
C, portion intérieure de la tige en cuivre.
D, portion extérieure de la même tige propre à recevoir les appareils.
I, plan concave d'acier poli.
E, aiguille mobile faite d'un fil de cuivre très fin portée par son pivot d'acier.
F, pivot d'acier de l'aiguille.
O, fil d'acier faiblement aimanté.
G, aile mobile attachée à la tige K.

K, tige traversant les deux socles et servant à les maintenir, portant l'armature mobile en dessus et le levier L en dessous.
L, levier vissé au pivot central K pour manœuvrer l'armature mobile.
H H, second socle avec cercle gradué sur lequel tourne le premier.
S, index attaché au premier socle et placé sous le zéro du premier cadran.
M, cage posée sur le premier socle, surmontée d'un cercle gradué T.

Mémoire sur la composition chimique du lait d'ânesse.

PAR M. E. PÉLIGOT.

Ces recherches ont été entreprises dans le but de reconnaître si les différences qu'on observe dans les effets du lait d'ânesse sur l'économie animale, ne tiendraient pas à des changemens dans la proportion des élémens constitutifs de ce liquide, et pour déterminer, dans le cas où cette conjecture se trouverait vérifiée, les circonstances qui influent sur cette variation dans la quantité relative des principes immédiats.

Le procédé employé par M. Péligot, consiste à soumettre une certaine quantité de lait dont on a déterminé au préalable la densité et le volume, à la chaleur du bain-marie. Lorsque le résidu cesse de perdre par l'évaporation, on le pèse; puis on le traite par un mélange d'alcool et d'éther, et l'on emporte par ce moyen toute la matière grasse : on opère de nouveau la dessication, on pèse, et la différence des deux nombres donne le poids du beurre. Des lavages à l'eau froide séparent du caséum le sucre de lait, dont la quantité est ensuite dé-

terminée par le même moyen que l'a été celle de la matière grasse.

La densité du lait d'ânesse varie entre 1030 et 1035, la densité de l'eau étant représentée par 1000. Elle est à peu près la même que celle du lait de vache, lequel renferme cependant un poids plus considérable de matières solides. Ce résultat, qui paraît contradictoire, s'explique en raison de la grande quantité de beurre que renferme ce dernier lait, comparée à celle que contient le lait d'ânesse; cette quantité tend à diminuer sa densité.

Le lait d'ânesse diffère beaucoup des autres laits, par la proportion considérable de sucre de lait qu'il contient; c'est à la prédominance de cette matière qu'il faut probablement, dit M. Péligot, attribuer la plupart de ses propriétés médicales.

D'après une moyenne tirée de seize analyses, l'auteur a trouvé que 100 parties de lait d'ânesse renferment :

		Beurre....	1,29
Matières solides...	9,53...	Sucre de lait	6,29
Eau.............	90,47	Caséum...	1,95
	100,00		

La proportion des matières solides obtenues varie entre 7 et 11 p. 100 de lait; elle est quelquefois, mais rarement, au dessous de 7.

La composition du lait d'ânesse peut, comme celle des autres laits, varier sous l'influence de diverses causes, et en particulier sous l'influence de la nourriture. Afin de se rendre raison des effets dus à cette dernière cause, la

même ânesse a été soumise successivement à différentes nourritures. Au bout de quinze jours au moins d'un régime uniforme, son lait a été soumis à l'analyse.

Première expérience. Une ânesse a été nourrie pendant un mois avec des carottes dépouillées de leurs fanes; au bout de ce temps, ce lait contenait, pour 100 parties:

Matières solides....	8,89...	Beurre....	1,25
		Sucre de lait	6,02
Eau............	91,11	Caséum...	1,62
	100,00		8,89

Ce lait, évaporé jusqu'à siccité, offrait une couleur orangée, exhalait l'odeur de la carotte. Cette ânesse mangeait dix-huit kilogrammes de carottes par jour.

Deuxième expérience. La même ânesse fut ensuite nourrie avec des betteraves rouges; au bout de quinze jours, son lait offrait la composition suivante:

Matières solides..	10,23...	Beurre....	1,39
		Sucre de lait	6,51
Eau:...........	89,77	Caséum...	2,33
			10,23

C'est la nourriture qui a fourni le lait le plus riche en matières solides, l'ânesse mangeait par jour 21 kilogrammes de betteraves.

Troisième expérience. On a donné pendant un mois à la même ânesse, 7 kilogrammes d'avoine concassée, et 3 kilogrammes de luzerne sèche par jour; son lait, au bout de ce temps, contenait:

		Beurre.	1,40
Matières solides..	9,37...	Sucre de lait	6,42
Eau............	90,63	Caséum...	1,55
			9,37

Quatrième expérience. La même ânesse nourrie quinze jours avec des pommes de terre, son lait a donné à l'analyse :

		Beurre....	1,39
Matières solides..	9,29...	Sucre de lait	6,70
Eau...............	90,71	Caséum...	1,20
	100,00		

De ces analyses, on serait porté à conclure que la betterave est la matière qui convient le mieux pour donner un lait riche en principes solides ; viennent ensuite les mélanges de luzerne et d'avoine, puis les pommes de terre, puis les carottes. On a cherché de plus à se rendre compte du poids du lait fourni à la suite de différentes nourritures. Ce poids a été trouvé d'autant plus fort, que la quantité de matières solides existant dans le lait était elle-même plus considérable. Ainsi l'on a recueilli, après un sevrage de neuf heures :

Après la nourriture avec les betteraves	1 k,500 de lait,
Avec l'avoine et la luzerne........	1 ,500
Avec les pommes de terre..........	1 ,250
Avec les carottes.................	1 ,000

J'ai mentionné, dit M. Péligot, le temps qui s'était écoulé depuis qu'on avait trait l'animal, parce que c'est une des circonstances qui peuvent influer beaucoup sur la quantité des principes contenus dans le lait. Afin de

l'acide sulfurique, a donné, au moyen de la dissolution d'amidon et du chlorure, une coloration en bleu très sensible. Ce lait renfermait donc de l'iodure de potassium. Le sel marin, donné à 10 grammes par jour, a été reconnu dans le lait par sa saveur; l'analyse l'y a fait également reconnaître. Le chlorure donné à 5 grains par jour à une ânesse, et à 12 grains à une chèvre, n'a pu être reconnu dans le lait.

On a fait prendre à une ânesse 30 grammes de bicarbonate de soude pendant six jours; au bout de ce temps son lait fut très alcalin, au moment même où on le recueillait. L'expérience a été faite sur quinze laits différens. Ordinairement le lait d'ânesse fraîchement tiré exerce une réaction acide.

Extrait de quelques Recherches Chimiques faites à Giessen;

PAR MM. LIEBIG ET PELOUZE.

Depuis long-temps on a soupçonné que le vin contenait un principe particulier, cause de l'odeur agréable appelée ordinairement *bouquet des vins*. Ce principe avait paru jusqu'ici se soustraire à toutes les recherches.

Nous avons l'honneur d'entretenir l'Académie des expériences que nous avons faites sur une huile essentielle qui nous a été remise par M. Deleschamps, pharmacien de Paris, et qui, d'après toutes ses propriétés, paraît être

le principe si long-temps cherché. Cette matière ressemble entièrement aux essences, et nous a été donnée comme telle; son odeur est tout-à-fait celle d'un vieux vin, à part son intensité. Ses propriétés chimiques l'éloignent de la classe des huiles essentielles, et sous le rapport de sa constitution, elle jette un nouveau jour sur la chimie organique, en fournissant le premier exemple bien constaté de l'existence d'un véritable éther, formé dans l'acte de la fermentation et sans l'intermédiaire du chimiste. Cet éther est composé d'un atome d'éther sulfurique et d'un atome d'un nouvel acide que nous proposons d'appeler *acide œnanthique*, et qui est formé de $C^{14} H^{26} O^{2}$. La condensation de sa vapeur est celle des éthers formique et acétique.

L'acide se présente sous la forme d'une huile grasse qui cristallise à + 13°. A l'état de liberté, il contient un atome d'eau qu'il perd par la distillation. En le combinant avec l'éther sulfurique, nous avons pu facilement reproduire *l'éther œnanthique*.

Nous avons cru nécessaire, pour bien fixer la composition de l'un des acides les plus remarquables, l'*acide mélitique*, de faire quelques recherches analytiques sur sa combinaison avec l'oxide d'argent.

Nous croyons que cet acide peut être regardé comme un hydracide, et nos expériences confirment, à cet égard, les vues de M. Dulong sur l'acide oxalique.

Le mélitate d'argent séché dans le vide, à côté de l'acide sulfurique, renferme de l'hydrogène qu'il ne perd qu'à 180°, sous forme d'eau et en changeant de couleur. Il n'existe pas un seul sel d'argent qui présente un pareil résultat; tous sont anhydres. Pour ce cas particulier,

la formation de l'eau paraît être la suite de la réduction de l'oxide et non une simple volatilisation d'eau qui préexisterait dans le sel.

D'après les analyses connues, l'acide mélitique renferme 3 atomes d'oxigène; nous avons lieu de croire qu'il en contient quatre, et de plus, 2 atomes d'hydrogène; que cet hydrogène entre dans la constitution de tous les mellitates, excepté dans celui d'argent chauffé à 180°; de telle sorte que ce dernier représente une combinaison d'argent métallique avec le radical de l'hydracide.

L'analyse de l'éther mucique, faite par M. Malaguti, a mis en doute la composition de l'acide mucique, déduite du mucate de plomb, par M. Berzélius; nous avons cru utile de fixer l'opinion des chimistes à cet égard, et nous avons trouvé que le mucate d'argent et l'éther mucique possèdent en effet la composition que leur a assignée M. Malaguti.

Les recherches de M. Graham ont éveillé l'attention des chimistes sur le rôle que joue l'eau dans une foule de combinaisons. Nous avons répété les expériences de M. Frémy sur les nouveaux acides gras que ce chimiste a découverts, et constaté l'exactitude parfaite de ses résultats.

Les xanthates, découverts et analysés depuis plusieurs années par M. Zeise, ont été dernièrement l'objet de quelques recherches de M. Couerbe. Ce chimiste, d'accord avec M. Zeise sur la composition des sels alcalins, en diffère complétement par la manière dont il considère la constitution du xanthate de plomb; nous nous sommes assurés que les analyses de M. Zeise sont exactes,

et que la série entière des xanthates offre, comme l'a dit ce dernier chimiste, une seule et même composition.

Les conclusions que M. Couerbe a tirées de ses expériences, relativement à la question générale de l'éthérification, perdent en conséquence tout leur poids.

Une question de la plus haute importance a été soulevée par les travaux de M. Chevreul sur les corps gras. La stéarine et quelques autres substances grasses, neutres, se changent, par l'action des alcalis, en une substance particulière, la glycérine, et en acides. Ces matières sont-elles le produit de l'affinité de la base s'exerçant sur la stéarine, ou y préexistent-elles toutes formées? Dans ce dernier cas, les corps gras neutres seraient analogues à une certaine série d'éthers composés.

Nous avons préparé et analysé avec le plus grand soin de la stéarine parfaitement pure. Sa composition confirme en tout point les vues si profondes de M. Chevreul sur la constitution de cette classe de corps et leur analogie avec les éthers. La stéarine est analogue à l'acide sulfoglycérique; elle renferme 1 atome de stéarate anhydre de glycérine et 1 atome d'acide stéarique hydraté, c'est-à-dire qu'elle a la composition des acides viniques. Comme M. Chevreul l'a depuis long-temps observé, cette matière change les carbonates en bi-carbonates, en s'emparant de la moitié de leur base; nous avons constaté que dans cette circonstance il se forme une nouvelle classe de sels, des stéaro-glycérates alcalins.

La théorie de la saponification, telle qu'elle a été établie par M. Chevreul, et telle qu'elle découle également

de nos analyses, présente un accord vraiment surprenant avec toutes les expériences quantitatives de ce chimiste.

On avait admis jusqu'ici trois espèces de sucre bien distinctes. Toutefois l'une de ces espèces, le sucre de champignon, avait été fort peu étudiée. Nous avons fait l'analyse des sucres bien purs et bien cristallisés du *cantharellus merulius* et du *clavaria coralloides*, et trouvé que ces matières ne sont autre chose que de la mannite, dont elles possèdent d'ailleurs les propriétés. M. Malaguti est arrivé de son côté, et à une époque antérieure, aux mêmes conclusions que nous, relativement à la matière sucrée retirée d'une autre espèce de champignon; mais le peu de matière qu'il avait à sa disposition ne lui avait pas permis de tirer de ses expériences un résultat définitif.

Un échantillon de sucre extrait du *seigle ergoté*, qui a été signalé comme une espèce de champignon par quelques naturalistes, nous a également offert la composition et les propriétés de la mannite.

La production encore inexpliquée de l'esprit de bois nous a engagé à faire quelques expériences tendant à l'obtenir par la décomposition de l'acide acétique; nous n'avons pas réussi dans notre attente; mais nous avons fait l'observation curieuse que sans le contact d'une base l'acide acétique se décompose entièrement à une température rouge, en acide carbonique et en acétone. On obtient cette substance avec une facilité et une abondance telles, que nul autre mode de préparation n'est préférable à celui-ci.

Le chlore humide agissant sur l'essence d'amandes

amères produit un corps cristallisé, neutre, qu'on peut considérer comme formé d'un atome d'acide benzoïque et de deux atomes d'hydrure de benzoïle. Nous avons vu que l'essence de laurier-cerise se comporte de la même manière, et trouvé une composition semblable à la matière cristalline qu'elle fournit dans les mêmes circonstances.

Note sur la Fabrication du Platine ;

PAR M. PELOUZE.

Le procédé de Wollaston pour la fabrication du platine n'est exécuté que par les personnes qui font de ce métal un objet de commerce. Les chimistes ne préparent pas le platine malléable pour les besoins de leurs laboratoires, et dans aucun cours public sa préparation n'a jamais lieu. M. Liebig est, je crois, le seul qui le fasse dans ses leçons. Bien que le procédé qu'il suit soit exactement, et en tout point, celui de Wollaston, et qu'il ne présente rien de neuf sous le rapport scientifique, je crois néanmoins faire quelque chose d'utile et d'agréable aux chimistes en leur rappelant un procédé beaucoup trop négligé et si facile à exécuter que l'on peut dire qu'il n'y a pas d'opération, quelle qu'elle soit, plus simple et plus expéditive que celle de la fabrication du platine malléable faite dans le petit appareil suivant :

C'est un cylindre creux, très légèrement conique, dont une des extrémités est fermée par une petite plaque métallique très épaisse. Après avoir décomposé, à une

température aussi basse que possible, le muriate-ammoniacal de platine, on détache avec une tige de bois la *mousse* qui en résulte; on fait avec celle-ci et de l'eau, une pâte claire que l'on introduit dans le cylindre : on engage un piston de fer dans le cylindre, et après l'avoir pressé d'abord très légèrement pendant une ou deux minutes, on le comprime ensuite avec le plus de force possible. Un anneau de fer sur lequel on appuie la base du cylindre, permet de retirer avec facilité le morceau de platine en frappant un coup de marteau sur le piston de fer.

Le platine retiré du cylindre a déjà une très grande densité et un aspect métallique brillant. On le fait sécher à une douce chaleur, et après l'avoir ensuite maintenu à une température blanche, pendant un quart d'heure, on le retire rapidement du creuset et on lui donne un seul coup de marteau. On le reporte au feu quatre ou cinq fois en ayant soin de n'augmenter que graduellement le nombre des coups de marteau.

En moins d'une demi-heure, l'opération tout entière est finie; elle est tellement facile que le résultat en est toujours certain.

Je mets sous les yeux de l'Académie une spatule et une lame de couteau de platine que j'ai vu préparer, en quelques minutes, à Giessen, dans le laboratoire de M. Liebig.

FIN DU TOME SOIXANTE-DEUXIÈME.

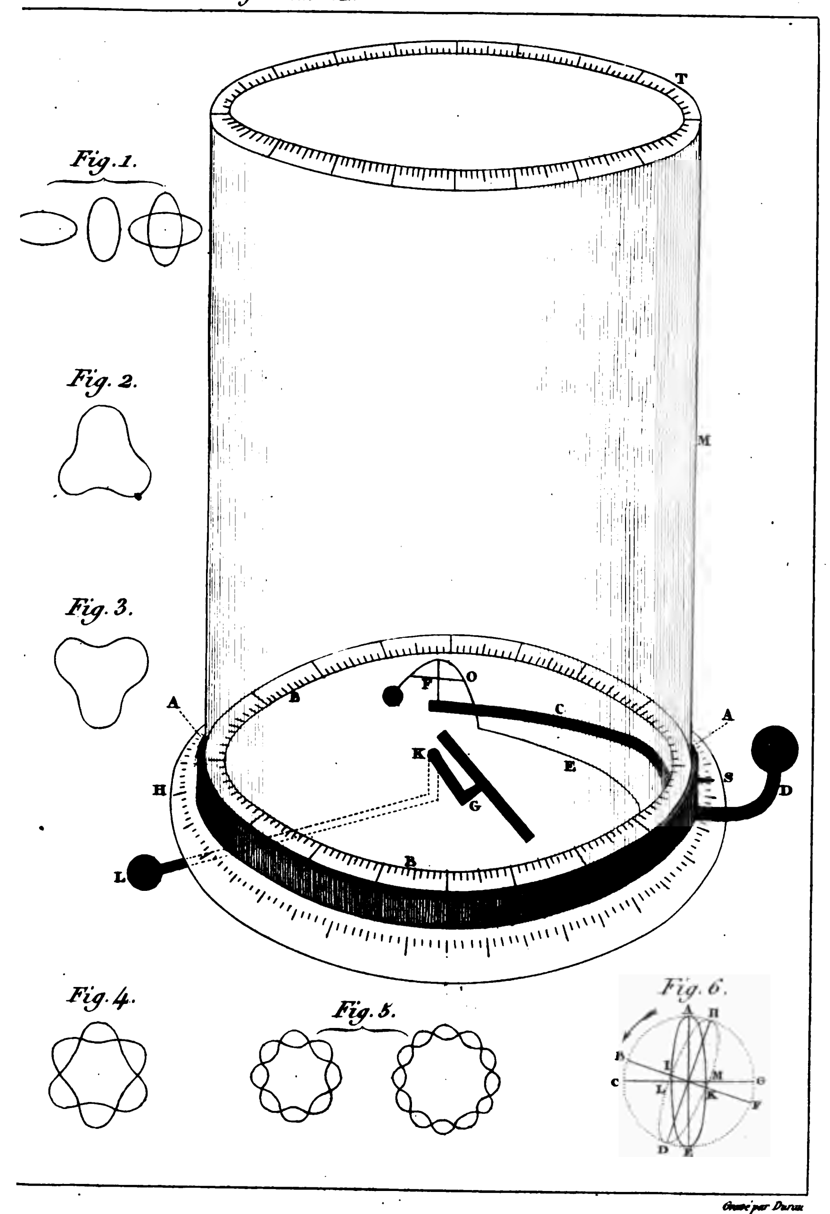
JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTRE.		ETAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	maxim.	minim.		
1	763,67	+17,0		762,20	+21,1		760,64	+22,2		758,80	+16,2		+22,7	+10,2	Nuageux.	O. S. O.
2	758,67	+17,5		758,86	+19,0		758,73	+21,3		759,58	+17,8		+22,1	+14,4	Nuageux.	O.
3	757,30	+21,7		755,21	+25,5		752,85	+29,7		751,34	+23,5		+31,2	+11,4	Serein.	E. S. E.
4	754,12	+21,1		753,58	+25,0		753,31	+23,6		753,21	+18,4		+27,8	+16,4	Nuageux.	S. O.
5	753,97	+20,0		753,81	+22,1		753,54	+23,4		754,00	+18,8		+24,8	+14,5	Très nuageux.	S. E.
6	754,05	+20,0		754,21	+23,9		754,75	+17,6		756,21	+18,4		+26,5	+15,9	Très nuageux.	N. E.
7	757,65	+19,8		757,38	+22,8		756,72	+24,8		757,15	+18,8		+25,8	+13,4	Serein.	N. E.
8	757,45	+20,2		757,08	+23,2		756,81	+24,4		757,27	+19,8		+25,6	+14,6	Serein.	N. E.
9	757,59	+18,9		757,18	+21,8		756,80	+22,2		756,91	+17,2		+23,0	+13,0	Serein.	N. E.
10	756,35	+16,6		755,30	+20,8		755,46	+23,0		756,15	+19,2		+24,0	+12,4	Eclaircies.	N.
11	758,89	+18,7		758,70	+21,4		758,64	+22,2		760,05	+18,8		+23,1	+13,9	Très nuageux.	E. N. E.
12	760,33	+18,9		759,96	+23,8		759,01	+26,4		759,53	+20,5		+27,0	+14,6	Serein.	N. E.
13	757,38	+23,4		756,17	+28,2		754,56	+30,0		753,22	+25,8		+31,1	+17,0	Serein.	E.
14	754,64	+26,4		753,03	+27,3		752,05	+30,2		753,21	+20,9		+31,2	+20,0	Serein.	O.
15	755,92	+20,5		754,42	+24,8		754,16	+26,2		756,76	+17,2		+27,1	+16,0	Serein.	O.
16	759,56	+16,6		759,50	+19,2		759,03	+20,9		759,41	+18,3		+21,6	+13,3	Couvert.	N. O.
17	760,37	+21,5		759,76	+24,8		758,98	+26,4		760,16	+19,0		+26,9	+13,0	Nuageux.	O. N. O
18	760,16	+16,2		759,18	+21,2		758,18	+22,4		758,15	+18,9		+22,5	+13,9	Couvert.	O.
19	759,77	+17,3		760,12	+18,5		759,85	+19,6		761,65	+14,3		+20,0	+15,5	Couvert.	N. O.
20	758,61	+16,0		756,58	+18,7		753,38	+20,0		751,29	+15,0		+20,6	+8,4	Couvert.	S. O.
21	752,90	+15,8		750,12	+16,6		749,39	+17,6		753,15	+13,3		+18,0	+14,0	Couvert.	N. O.
22	752,76	+18,6		751,79	+21,5		750,39	+21,9		750,64	+15,7		+22,9	+10,0	Très nuageux.	S. S. O.
23	749,15	+18,0		749,23	+19,3		749,96	+18,0		750,51	+17,5		+21,7	+13,3	Couvert.	S. S. O.
24	753,94	+18,6		753,78	+21,8		754,15	+22,0		756,73	+17,2		+22,7	+16,5	Couvert.	O.
25	758,63	+15,8		758,89	+17,6		758,14	+20,2		757,97	+17,0		+21,0	+14,3	Couvert.	N. N. O.
26	758,00	+21,8		757,46	+23,9		757,36	+24,3		758,77	+19,5		+25,1	+14,7	Couvert.	O.
27	758,36	+21,3		757,82	+23,0		756,92	+22,8		757,77	+18,3		+23,9	+13,0	Très nuageux .	O. S. O.
28	757,03	+19,8		757,07	+18,7		756,97	+19,2		755,88	+17,6		+19,9	+14,8	Couvert.	S.
29	757,10	+17,2		757,25	+19,8		757,29	+20,8		759,92	+15,8		+21,5	+16,1	Nuageux.	N. N. E.
30	762,60	+15,9		762,55	+13,8		761,81	+19,6		761,71	+14,4		+20,2	+ 9,5	Serein.	S. S. E.
31	760,72	+18,0		759,65	+21,2		758,13	+22,0		756,83	+17,6		+22,7	+10,4	Serein.	S. E.
1	757,08	+19,3		756,54	+22,5		755,96	+23,2		756,06	+18,8		+25,3	+13,6	Moyennes du 1 au 10.	Pluie, en cent.
2	758,56	+19,5		757,72	+22,8		756,78	+24,4		757,34	+18,9		+25,1	+14,6	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 8,292
3	756,47	+18,2		755,97	+20,2		755,00	+20,8		756,35	+16,7		+21,8	+13,3	Moyennes du 21 au 31.	Terrasse 7,885
	757,34	+19,1		756,72	+21,8		756,06	+22,7		756,58	+18,1		+24,0	+13,8	Moyenne du mois + 18,9.	

TABLE DES MATIÈRES

CONTENUES

DANS CE VOLUME.

FIN DE LA TABLE.



Gravé par Dureau